

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER
WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON

L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTFÜHRUNG

F. GALINOVSKY

85. BAND, 3. HEFT
MIT 84 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 16. JUNI 1954)



WIEN
SPRINGER-VERLAG
1954

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
JUL 23 '54

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse des Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitation entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCH, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. II., 15. IV., 15. VI., 15. VIII., 15. X. und 15. XII.; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. 80, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. F. Galinowsky, Wien IX, Währinger Straße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. U 26-5-60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingelebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreichung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

85. Band / 3. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie.

	Seite
Abel, E. Über chemische Induktion	467
Abel, E. Über die vermutliche Struktur des Autoxydationsvorganges in unbelichtetem wäßrigem System	722
Breitenbach, J. W., und A. Kastell. Die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von Anthracenperoxyd	676

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über chemische Induktion*.

Von
E. Abel**.

(Eingelangt am 19. Februar 1954.)

Das Zustandekommen chemischer Induktion wird diskutiert und deren Mechanismus an Beispielen aus dem Gebiete der Autoxydation näher entwickelt.

Der Bestand chemischer Induktion, das ist wechselseitiger Beeinflussung von in analytischem Sinne unabhängigen Reaktionen¹, ist wohl der deutlichste Beweis — falls es noch eines Beweises bedürfte — fallweiser Zersplitterung chemischer Umsetzungen zu Stufenfolgen. Denn wenn auch die Literatur über chemische Induktion, soweit sie über deren analytisch-präparativen Inhalt hinausgeht, vom kinetischen Standpunkt nicht allzu aufschlußreich ist, so kann doch so viel mit Sicherheit gesagt werden, daß chemische Induktion auf *Koppelung* in gemeinsamem System ablaufender Reaktionen beruht: bei stattfindender Induktion liegt *Kreuzung* vor zwischen induzierendem und induziertem Reaktionsweg. Daß diese Kreuzung bruttogemäß verborgen bleibt, ist natürlich darauf zurückzuführen, daß das koppelnde Mol in den Reaktions-Bruttogleichungen nicht aufscheint, ein Sachverhalt, der wohl unmittelbar nahelegt, in dem jeweils verbindenden Glied ein Radikal zu vermuten,

* Seinem verehrten Kollegen, Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert*, zu dessen 60. Geburtstag. *E. Abel*.

** 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Der Ausdruck „chemische Induktion“ sollte auf diese, wenn auch nicht allzu scharf begrenzte Erscheinungsgruppe beschränkt sein. — Die in Frage stehende Beeinflussung ist primär eine kinetische, notwendig gefolgt von stöchiometrischen Verschiebungen. Diese kinetische Natur der Induktion schließt offenbar aus, daß letztere zu Ablauf von Reaktionen *entgegen* der Abnahme an freier Energie zu führen vermag; dies sei im Hinblick auf eine jüngst erschienene Arbeit von *K. Gleu* und *W. Katthän*, „Die Bildung von Periodat durch induzierte Oxydation“, Chem. Ber. 86, 1077 (1953), mit Nachdruck betont. Der gleiche Einwand ist gegen eine ältere Publikation ähnlichen Inhaltes, *R. Lang*, Z. anorg. Chem. 130, 141 (1923), zu erheben.

indifferenten, das heißt die Besonderheit der ins Spiel tretenden Reaktionen nicht verräterischen Zusammensetzung.

Die vorliegende Notiz will weder die reichhaltige, von einer sehr frühen Epoche ausgehende Geschichte der Beobachtungen „seltsamer Erscheinungen“ zusammenfassen, die wir heute dem Gebiete chemischer Induktion zuordnen, noch seien die Theorien besprochen, die diesen Erscheinungen gegolten haben; dies soll in anderem Zusammenhange geschehen.

Es waren Überlegungen zur Kinetik der Autoxydation von Sulfid, die mir im Rahmen der diesbezüglich vielgestaltigen Literatur die sorgfältigen, in quantitative Richtung erstreckten Versuche von *W. P. Jorissen*² über an Sulfidoxydation geknüpfte „Sauerstoffübertragung“ in homogenem wäßrigem System näherbrachten, Befunde, die dieser wohlbekannte, an Induktion besonders interessierte Autor³ vor mehr als einem halben Jahrhundert publizierte:

Arsenige Säure, zumindest unter den betreffenden Versuchsbedingungen durchaus luftbeständig⁴, wird im Wege von Induktion seitens sich an Luft oxydierenden Sulfids zu Arsensäure oxydiert. *Jorissen* fand, bei etwa 45° C, in einer Lösung der Zusammensetzung (Mol/l):

$$(\text{KHCO}_3) = 1,36; \quad (\text{AsO}_2^-)^5 = 0,039; \quad (\text{SO}_3^{2-}) = 0,0140$$

nach vollständiger Oxydation des Sulfids an Luft:

$$\frac{-\Delta(\text{AsO}_2^-)}{-\Delta(\text{SO}_3^{2-})} = \frac{0,0138}{0,0140} = 1,00^6 \text{ (Induktionsfaktor } \varrho \text{),}$$

und stellte demgemäß fest, „daß Natriumsulfid bei seiner langsamen Oxydation gerade so viel Sauerstoff aktiviert, als es selbst aufnimmt“.

In qualitativer Hinsicht kann diese Feststellung als zutreffend bezeichnet werden, sofern — übersetzt in die wissenschaftliche Sprache unserer Zeit und in verallgemeinernder Fassung — unter „Sauerstoff-

² Z. physik. Chem. **23**, 667 (1897); daselbst Literatur über vorangehende Beobachtungen betreffend „induzierte Sauerstoffübertragung“. Siehe auch Z. physik. Chem. **22**, 34, 54 (1897); Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1951 (1897); ferner *N. R. Dhar*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **23**, 1074 (1921).

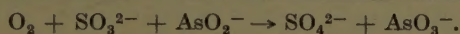
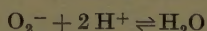
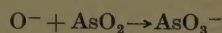
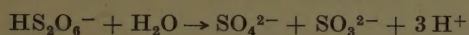
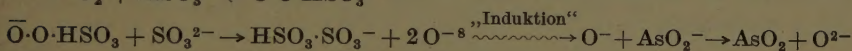
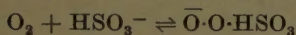
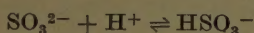
³ Siehe z. B. *W. P. Jorissen* und *A. H. Belinfante*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **48**, 711 (1929).

⁴ *W. Reinders* und *S. I. Vles*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**, 29 (1924). — Siehe diesbezüglich auch *F. Reinthaler*, Chem.-Ztg. **36**, 713 (1912). — *N. A. Shilov* und *S. M. Pevzner*, J. Chem. Ind. (Moscow) **7**, 759 (1930). — Über Oxydation von Natriumarsenit unter hohen Drucken und bei hohen Temperaturen vgl. *V. S. Malinovskii* und *E. P. Lopatina*, J. Appl. Chem. (U. S. S. R.) **8**, 425 (1935).

⁵ Es sei, ohne Rücksichtnahme auf den tatsächlichen Molzustand, diese *Reinders*sche Schreibweise akzeptiert; in analoger Weise sei Arsensäure als AsO_3^- geschrieben.

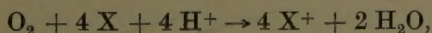
⁶ Vorausgehende vorläufige Versuche ergaben $\varrho = 1,14$; $\varrho = 1,09$.

aktivierung“ ein sich im Reaktionsgeschehen vollziehender „Übergang“ von O_2 in O -haltige Radikale verstanden wird. Was O_2 gegenüber arseniger Säure nicht bzw. nur ungeheuer langsam zu leisten vermag, leistet das dem O_2 -Molekül im SO_3^{2-} - O_2 -Umsatz entstammende Radikalion O^- (bzw. OH) ungeheuer schnell und täuscht auf diese Weise „Aktivierung von Sauerstoff“ vor, im Wege von Sauerstoffaufnahme durch Sulfite⁷:



In quantitativer Richtung ist indessen die Schlußfolgerung, daß Sulfite ebenso viel Sauerstoff „aktiviert“, als es selbst aufnimmt, offensichtlich zu allgemein; diese Aussage muß vielmehr zunächst auf arsenige Säure als Akzeptor (mit Sulfite als Induktor) beschränkt bleiben. Das Δ -Verhältnis ($= \rho$) ist notwendigerweise nicht nur von der Natur der induzierenden, sondern ebensowohl von der Natur der induzierten Reaktion abhängig, in deren Zusammenspiel numerisch bedingt durch die jeweils beiderseitig obwaltenden Geschwindigkeitsgrößen. Der Induktionsträger wird im allgemeinen Fall nicht, wie in obigem Beispiel, von der induzierten Reaktion quantitativ verbraucht werden, sondern wird *sich zwischen induzierender und induzierter Reaktion verteilen*, so daß ρ zu einer Funktion wird der in diese Verteilung eingehenden Geschwindigkeitskoeffizienten und der jeweiligen Systemzusammensetzung.

Es induziere, wieder im Gebiete der Autoxydation und mit Radikal O^- (bzw. OH) als koppelnder Molgattung, die Oxydation⁹

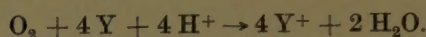


⁷ Der Sulfitoxydation sei der hierfür jüngst entwickelte Mechanismus [Mh. Chem. 85 (1954), im Druck] zugrunde gelegt, soweit dessen charakteristische Linien in Betracht kommen. Die Darstellung gibt, um die Koppelung zwischen induzierender und induzierter Reaktion hervortreten zu lassen, in schematischer Form lediglich die *Struktur* der Reaktionslinien, was insbesondere auch bezüglich der zwischengebildeten Dithionsäure bemerkt sei; letztere zerfällt übrigens in konzentrierter Lösung und bei höheren Temperaturen in der Tat in der angegebenen Weise.

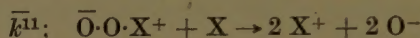
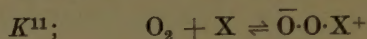
⁸ Im Hinblick auf eine frühere Mitteilung [Mh. Chem. 82, 815 (1951); Anm. 9] sei bemerkt, daß es nach vorliegendem Mechanismus die *Schaffung* und nicht die Konzentrationserhöhung des Induktionsträgers O^- bzw. OH ist, die die Induktion herbeiführt.

⁹ Die Oxydationsstufe von X bzw. Y sei mit X^+ bzw. Y^+ bezeichnet.

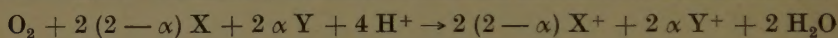
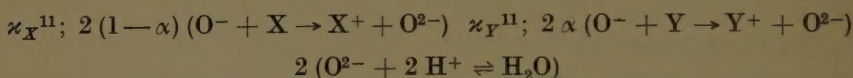
deren Mechanismus dem der Sulfitoxydation entsprechen mag, die an und für sich praktisch unoxydable Molgattung Y in Richtung des Verlaufes:



Vom in den primären Schritten der X-Reaktion¹⁰



gebildeten O⁻-Radikal werde seitens der Y-Reaktion *lediglich der Bruchteil* α verbraucht:



$$-\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \bar{k}[\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{X}^+] [\text{X}] = k p_{\text{O}_2} [\text{X}]^2; \quad k = K \bar{k}.$$

Stationaritätsbedingung (s):

$$2 k p_{\text{O}_2} [\text{X}]^2 = \{\kappa_X [\text{X}] + \kappa_Y [\text{Y}]\} [\text{O}^-]_s$$

$$^{12} \Delta [\text{X}^+] = 2 k p_{\text{O}_2} [\text{X}]^2 + \kappa_X [\text{X}] [\text{O}^-]_s$$

$$= 2 k p_{\text{O}_2} [\text{X}]^2 \frac{2 \kappa_X [\text{X}] + \kappa_Y [\text{Y}]}{\kappa_X [\text{X}] + \kappa_Y [\text{Y}]}$$

$$= 2(2 - \alpha)(-\Delta(\text{O}_2))$$

$$\Delta [\text{Y}^+] = \kappa_Y [\text{Y}] [\text{O}^-]_s = 2 k p_{\text{O}_2} [\text{X}]^2 \frac{\kappa_Y [\text{Y}]}{\kappa_X [\text{X}] + \kappa_Y [\text{Y}]}$$

$$= 2\alpha(-\Delta(\text{O}_2)).$$

$$\varrho = \frac{\kappa_Y [\text{Y}]}{2 \kappa_X [\text{X}] + \kappa_Y [\text{Y}]}.$$

Der (naturgemäß vom Reaktionsfortschritt abhängige) Induktionsfaktor ϱ , das ist das Verhältnis der differentialen Ausbeuten an durch Sauerstoff oxydiertem X und oxydiertem Y, hängt im vorliegenden Falle mit der (jeweiligen) Aufteilung des Radikals O⁻ zwischen diesen beiden Molgattungen X und Y in der Weise zusammen, daß

¹⁰ Auch dieses Beispiel sei in rein schematischer Form wiedergegeben; siehe Anm. 7.

¹¹ K, Gleichgewichtskonstante; $\bar{k}$, Geschwindigkeitskoeffizient der geschwindigkeitbestimmenden Reaktionslinie; κ_X und κ_Y , die Geschwindigkeitskoeffizienten der Parallelreaktionen, in welche sich das Radikal O⁻ aufteilt.

¹² Die Δ 's beziehen sich auf die Zeiteinheit.

$$\varrho = \frac{\alpha}{2 - \alpha}.$$

Nur im Falle $\kappa_Y[Y] \gg 2 \kappa_X[X]$, was wohl im allgemeinen gleichbedeutend ist mit $\kappa_Y \gg \kappa_X$, wird ϱ von der Zeit (vom Reaktionsfortschritt) unabhängig, mit dem Ergebnis

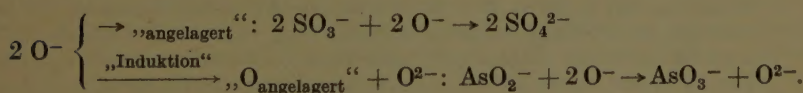
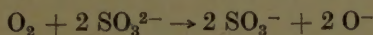
$$\varrho = 1 = \alpha.$$

Dieser Sonderfall ist es, der in der induzierten Arsenigsäure-Autoxydation, mit Sulfit als Induktor, gefunden wurde; in dem diskutierten Versuche war mithin $3,9 \kappa_{AsO_3^-} \gg 2 \cdot 1,4 \kappa_{SO_3^{2-}}$, also ist

$$\kappa_{AsO_3^-} \gg \kappa_{SO_3^{2-}};$$

in Konkurrenz zwischen Sulfit und arseniger Säure (von gegenüber Sulfit nicht allzu geringer Konzentration) reagiert das Radikal O^- (bzw. OH) praktisch ausschließlich mit letzterer.

Auf der anderen Seite wird man in der in Rede stehenden Induktion eine Stütze des jüngst entwickelten und hier übernommenen Mechanismus der Sulfitautoxydation zu erblicken haben; denn die im Ausbeuteverhältnis $\varrho = 1$ zum Ausdruck kommende Aufteilung des Mols O_2 in je ein Atom O zugunsten jeder der gekoppelten Oxydationen weist wohl recht deutlich darauf hin, daß sich der Gesamtmechanismus der SO_3^{2-} -Autoxydation in zwei verschiedenartige, je an zwei Wertigkeiten gebundene Teilmechanismen aufspaltet; in schematischer Darstellung:



Hydroxyperechlorate zweiwertiger Metalle und ihre Lösungen*.

Von

E. Hayek und E. Schnell.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. März 1954.)

Die Aufnahmefähigkeit der Perchloratlösungen zweiwertiger Metalle für die entsprechenden Metalloxyde wurde untersucht und die entstehenden komplexen Lösungen, welche bei den Blei-, Quecksilber- und Bariumsalzen besonders deutlich auftreten, in bezug auf Oxydgehalt, pH-Werte und die Absorptionsspektren untersucht, sowie die als Bodenkörper auftretenden neuen basischen Salze röntgenographisch identifiziert. Der Aufbau der Komplexe wird diskutiert, wobei sich ergibt, daß einerseits die größten und anderseits die kleinsten Ionen bevorzugt zur Bildung basischer Lösung fähig sind, viel weniger aber die Zwischengrößen. Die untersuchten Lösungen und die Bodenkörper zeigen analoge Komplexzusammensetzung.

Einige Metallsalze sind bekanntlich befähigt, in ihren wäßrigen Lösungen mehr Äquivalente Metall als Säurerest zu enthalten. Hierzu gehören vor allem die für Gerbzwecke sehr wichtigen basischen Chromsalze und die Lösungen basischer Aluminiumsalze, die in letzter Zeit für Gaswaschung und andere Zwecke Bedeutung gewonnen haben. Die Struktur dieser Lösungen dreiwertiger Ionen ist wegen des häufig kolloiden Charakters wenig übersichtlich. Über die basischen Lösungen, die bei hydrolytischen Vorgängen entstehen, liegen einige Untersuchungen aus letzter Zeit vor¹. Hingegen ist die Aufnahmefähigkeit der Metallsalzlösungen, insbesondere konzentrierter, für die entsprechenden Oxyde weniger bearbeitet worden, obwohl sie bei zweiwertigen Ionen zu definierten Produkten führt.

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Zum Beispiel R. Schaal und J. Faucherre, Bull. soc. chim. France **14**, 927 (1947) sowie F. Granér und L. Sillén, Acta Chem. Scand. **1**, 631 (1947).

Die Löslichkeit von zweiwertigen Metalloxyden in wäßrigen Lösungen ihrer Salze hat der eine von uns vor längerer Zeit durch Messungen an den Chloriden behandelt² und gefunden, daß eine gewisse Parallelität mit dem amphoteren Charakter der aufgenommenen Metallhydroxyde besteht. Später wurde die Arbeit auf andere Salze erweitert³ und auch schwerlösliche Halogenide und Sulfide in die Untersuchungen einbezogen. Die von uns zur Erklärung der Löslichkeitserscheinungen aufgestellte Formulierung eines Kationenkomplexes wurde von *Reiff*⁴ für das basische Bleiperchlorat durch Überführungsmessungen überprüft und bestätigt, während derselbe Autor⁵ sie beim basischen Bariumperchlorat für nicht zutreffend erachtete. Wie wir unten zeigen, ist dies nur in den von *Reiff* untersuchten verdünnten Lösungen berechtigt, während in konzentrierten sich der gleiche Komplex bildet.

Es schien erwünscht, das Versuchsmaterial durch exakte Messungen an Perchloratlösungen zu erweitern, weil dieses Anion nicht zur Komplexbildung neigt, so daß klarere Ergebnisse erhalten werden können als bei den Chloriden, die in konzentrierten Lösungen durch geringe Dissoziation oder Chlorokomplexe verwickeltere Verhältnisse aufweisen. Die Isolierung der Bodenkörper und Messungen der pH-Werte sowie insbesondere der Absorptionsspektren sollten weitere Einblicke in die Struktur dieser komplizierten Systeme geben.

I. Löslichkeitsversuche.

Die Versuche wurden zwecks Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 90° durchgeführt. Die Apparatur bestand aus einem Dreihalskolben von 150 cm, welcher in einem Ölbad auf $\pm 0,5^\circ$ konstant erhitzt werden konnte. Durch das mittlere Ansatzrohr ging mit KPG-Verschluß ein Rührer, in den anderen Öffnungen befanden sich Kühler und Thermometer. Durch ein durch den Kühler geführtes Rohr konnte zwecks Luftverdrängung Stickstoff eingeleitet werden. Das Thermometer konnte durch eine Leitfähigkeitszelle oder durch das Anschlußrohr einer Filtrierapparatur ersetzt werden, welche heiße Filtration bei Luftabschluß durch eine Glasfilternutsche gestattete.

Die Perchloratlösungen wurden durch Auflösen einer eingewogenen Menge Oxyd in der Säure hergestellt, dann zusätzliches Oxyd durch einen Pulvertrichter in die Apparatur unter Erhitzen und Rühren portionsweise eingeführt, bis sich zirka 2 g nicht mehr lösten. Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen dem Oxyd bzw. dem Umwandlungsprodukt und der Lösung wurde zum Teil durch Leitfähigkeitsmessung, meist aber genauer durch Entnahme kleiner Proben verfolgt. Die Konstanz war in der Regel nach einigen Stunden erreicht, was Zusammensetzung der Lösung und Bildung von Hydroxysalz betrifft. Das Gleichgewicht der Hydratation der Oxyde, welche unter

² *E. Hayek*, Z. anorg. Chem. **219**, 296 (1934).

³ *E. Hayek*, Z. anorg. Chem. **223**, 382 (1935).

⁴ *F. Reiff* und *A. Müller*, Z. anorg. Chem. **229**, 285 (1936).

⁵ *F. Reiff* und *A. Müller*, Z. anorg. Chem. **229**, 305 (1936).

Umständen lange Zeit in Anspruch nimmt, wurde nicht immer abgewartet bzw. untersucht.

Von einer Löslichkeit des Oxyds bzw. Hydroxyds in der Salzlösung kann natürlich nur dann gesprochen werden, wenn Oxyd bzw. Hydroxyd Bodenkörper ist. Wie unten ersichtlich, ist dies nur in den verdünnteren Lösungen der Fall, in den konzentrierteren sind es basische Salze. Diese sind mit Ausnahme des $\frac{2}{3}$ basischen Bleiperchlorats nicht kongruent in Wasser löslich.

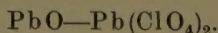
Da nicht die Gleichgewichtslage bei einer bestimmten Temperatur, sondern die relative Aufnahmefähigkeit der Salzlösungen für die Oxyde festgestellt werden sollte, konnte nach Abtrennung vom Bodenkörper die Analyse bei Zimmertemperatur vorgenommen werden. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich demnach meist nicht auf 90°, sondern auf eine niederere, in der Tabelle verzeichnete Temperatur.

In bezug auf die Bestimmung des Oxydgehaltes ist die direkte Titration mit einer Säure oder Vorlage gemessener Säure und Zurücktitrieren dort möglich, wo das pH der reinen Salzlösung nicht auf zu stark saurem Gebiete liegt, um noch einen Indikatorumschlag oder Potentialsprung (Glaselektrode) erkennen zu lassen. Dies war der Fall bei Pb, Mg, Ca und Ba, während Lösungen der Perchlorate von Cu, Cd, Zn und Hg zu stark sauer reagieren und der Oxydgehalt sich nur aus der Differenz der Metall- und Perchloratbestimmung ergibt. Die zum Teil sehr hohe Azidität der Neutralsalzlösungen wird unten näher behandelt.

Die pH-Bestimmung wurde mit Glaselektroden aus Corning 015 Glas durchgeführt, die mit Pufferlösungen geeicht waren. In Verbindung mit einem Röhrenvoltmeter konnten die pH-Werte von 1 bis 11 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ pH-Stufen bestimmt werden. Die darunter bzw. darüber liegenden Werte sind extrapoliert und dementsprechend weniger genau. Dieselben Glaselektroden wurden auch für die potentiometrische Titration verwendet. Die Perchloratbestimmung erfolgte nach der kürzlich angegebenen Methode⁶.

Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Im einzelnen ist hierzu folgendes zu bemerken:



Dieses System nimmt durch die große Aufnahmefähigkeit der Salzlösung für PbO eine Sonderstellung ein und ist wegen der außerordentlichen CO_2 -Empfindlichkeit der oxydhaltigen Lösungen nur unter völligem Ausschluß von Kohlendioxyd, praktisch unter Stickstoff, zu untersuchen. Aus unseren früheren Untersuchungen² ergab sich bereits, daß die Lösungen meist maximal 2 Mole Oxyd pro Mol Salz aufnehmen konnten. Nur

⁶ E. Schnell, Österr. Chem.-Ztg. 54, 52 (1953).

Tabelle 1. Aufnahmevermögen der Perchloratlösungen zweiwertiger Metalle für die entsprechenden Oxyde.

Vers. Nr.	Analy- sen- temp. ° C	Mole Salz pro 1 Lösg.	Mole Oxyd pro 1 Lösg.	Mole Oxyd pro Mol Salz	pH 20°	Bodenkörper
Pb 1	20	0,0397	0,078	1,96	8,3	PbO rot
Pb 2	20	0,127	0,256	2,01	8,6	PbO gelb
Pb 3	20	0,530	1,09	2,06	7,9	PbO rot
Pb 4	52	1,49	2,96	1,99	8,2	PbO rot
Pb 5	90	0,958	1,90	1,98	8,2	PbO und (hier pro 1000 g) (bei 50°) $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2$
Hg 1	20	2,314	0,085	0,271	1,2	HgO gelb
Hg 2	20	0,322	0,092	0,286	1,1	HgO gelb
Hg 3	20	1,67	0,677	0,405	0,41	HgO gelb
Hg 4	90	2,47	1,54	0,624	— 0,45 (bei 50°)	$\text{HgO} + \text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{HgO}$
Cd 1	20	0,496	0,006	0,012	6,0	CdO
Cd 2	20	1,088	0,014	0,013	5,6	$\text{CdO} + \text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Cd 3	20	2,46	0,060	0,024	4,3	nur basisches Salz
Cd 4	20	2,34	0,057	0,024	4,6	nur basisches Salz
Zn 1	20	1,07	0,010	0,009	4,1	ZnO
Zn 2	40	2,50	0,022	0,009	2,4	$\text{ZnO} + \text{basisches Salz}$
Zn 3	40	3,03	0,047	0,015	2,1	basisches Salz
Cu 1	40	1,016	0,008	0,0079	3,5	CuO
Cu 2	40	1,033	0,005	0,0048	3,6	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
Cu 3	40	2,49	0,04	0,017	2,2	CuO
Cu 4	40	3,60	0,08	0,022	—	$\text{CuO} + \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Mg 1	20	0,60	0,0025	0,0042	8,2	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Mg 2	20	1,69	0,0089	0,0053	7,0	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Mg 3	20	3,06	0,347	0,113	6,0	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Ca 1	20	0,541	0,015	0,028	11,6	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Ca 2	20	1,744	0,031	0,018	10,4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Ca 3	20	3,72	0,39	0,105	9,3	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Ba 1	20	0,872	0,173	0,199	13,7	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Ba 2	20	1,17	0,176	0,150	13,8	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Ba 3	20	1,89	0,193	0,102	14,0	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Ba 4	20	2,56	0,245	0,096	14,4	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} + \text{BaOHCLO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Ba 5	20	3,23	0,201	0,067	14,0	$\text{BaOHCLO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

bei niederer Perchloratkonzentration schienen sich höhere Löslichkeiten zu ergeben. Nach unseren jetzigen Ergebnissen wurden diese aber nur durch Karbonatbildung, welches zunächst kolloid bleibt, vorgetäuscht.

In analytischer Hinsicht ergab die Bestimmung des gelösten Hydroxyds durch Titration mit Perchlorsäure bei Indikation durch Glaselektrode

und Methylorange übereinstimmende Werte. Die Art des Bodenkörpers — PbO rot oder gelb — entsprach den eingebrachten Formen des Oxyds, Umwandlungen wurden hier nicht festgestellt. Bei der höchsten Konzentration war neben Oxyd das von *Weinland*⁷ beschriebene $\frac{2}{3}$ basische Salz $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2$ Bodenkörper, welches sich auch aus der Lösung des Versuches 4 beim Abkühlen ausschied.

Dieses $\frac{2}{3}$ basische Salz ist als besondere Ausnahme bis zu großen Verdünnungen ohne Hydrolyse zu unlöslichen Produkten wasserlöslich. Seine Löslichkeit beträgt bei 24° 549 g pro Liter Lösung entsprechend 0,617 Mole, bei 90° 2820 g entsprechend 3,17 Mole pro Liter Lösung.

Die Existenz des $\frac{2}{3}$ basischen Salzes ergibt sich eindeutig auch aus einer potentiometrischen Titration mit CO_2 -freiem NaOH. Es zeigte sich ein scharfer Potentialsprung bei Zusatz von 4,38 ccm 0,0981 n NaOH zu einer verdünnten Lösung von 6,00 ccm 0,0525 m $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung, während sich 4,33 ccm bei Entstehen der $\frac{2}{3}$ basischen Lösung ergeben sollten. Erst bei weiterem NaOH-Zusatz trat Trübung durch PbO ein.

Die große Empfindlichkeit der oxydhaltigen Lösungen gegen CO_2 ist verursacht durch die alkalische Reaktion (letzte Spalte von Tabelle 1) bei allen Konzentrationen, welche um pH 8 liegt. *Reiff*³ hat einen konstanten Wert von etwa 7,2 für die $\frac{1}{2}$ basische Lösung festgestellt.



Die Aufnahmefähigkeit der Quecksilbersalzlösung für das Oxyd ist erheblich, wie schon früher festgestellt wurde³, aber geringer als bei Blei. Die Lösungen reagieren sehr stark sauer (vgl. unten), so daß keine CO_2 -Empfindlichkeit besteht.

Das als Bodenkörper im Gemisch erhaltene basische Salz wurde durch Abkühlen der Lösung 4 isoliert und näher untersucht. Es sind zwar bereits verschiedene basische Quecksilberperchlorate beschrieben worden, jedoch handelt es sich hierbei nicht um kristalline Produkte, zum Teil mit inkompletten Analysen, und kein Salz der von uns gefundenen Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{HgO}$.

Die Reindarstellung dieses $\frac{3}{4}$ basischen Salzes ist schwierig, da es nur in einem engen Konzentrationsbereich (5,0 bis 5,6 n an HClO_4) ohne Verunreinigung durch die in den Nachbargebieten stabilen Verbindungen HgO und $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erhältlich ist. Die besten Resultate wurden erzielt aus 22 g HgO und 12,2 ccm HClO_4 , 70%ig (0,122 Mole), auf 25 ccm verdünnt, 1 Std. auf 90° erhitzt und abkühlen gelassen. Ausbeute 2 g. Zusatz von 4 g HgO zur Mutterlauge und Lösen wie oben ergibt nochmals reines Produkt.

⁷ R. Weinland und P. Stroh, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2706 (1922).

Analyse:

$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{HgO}$. Ber. Hg 76,46, ClO_4 18,96.
Gef. Hg 74,85, 75,74, ClO_4 19,85, 19,59.

Eigenschaften: Durchsichtige, leicht gelblich gefärbte, prismatische Kristalle, bis 4 mm lang, monoklin prismatisch. An trockener Luft beständig, an feuchter sich gelb färbend, durch Wasser zu Oxyd zersetzt. In Aceton etwas löslich. Bei langsamem Erhitzen auf 200° zersetzlich unter Bildung

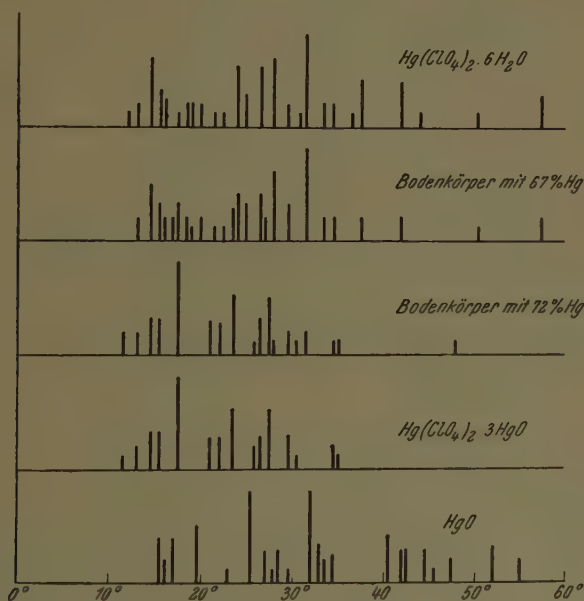


Abb. 1. Debyediagramme von Hg-Verbindungen.

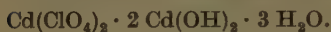
eines weißen Sublimats von Hg_2Cl_2 . Rasch erhitzt, verpuffend. Die Abweichung der Analyse ist auf einen geringen Gehalt von Neutralsalz zurückzuführen.

Zur eindeutigen Identifizierung wurden Kristallisate aus verschiedenen Lösungen durch Röntgenpulveraufnahmen geprüft und mit Diagrammen des Neutralsalzes und Oxyds verglichen. Bei einem Gehalt von 67 und 72% Hg konnten die Linien des Neutralsalzes noch erkannt werden, während das Produkt obiger Analyse ein charakteristisches Diagramm ohne die Linien der beiden Nachbarkörper ergibt, wie die folgenden schematischen Skizzen zeigen.

Ein niederer basisches Salz wurde unter den gegebenen Umständen nicht festgestellt.



Beim Abkühlen der Lösungen von Versuch 3 und 4 schied sich eine geringe Menge glänzender Blättchen aus, von denen vor Analyse der Lösung filtriert wurde. Anscheinend ist es dieselbe Verbindung wie der weiße Bodenkörper. Dessen Analyse ergab:



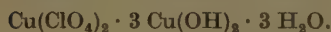
Ber. Cd 51,24,	OH 10,34,	ClO ₄ 30,22.
Gef. Cd 51,11, 51,25,	OH 10,23, 10,26,	ClO ₄ 29,60, 29,96.

Es handelt sich also um ein $\frac{2}{3}$ basisches Salz, welches in Lösungen, die über der Gleichgewichtskonzentration des Versuches 2 liegen, stabil ist.



Es wurde an Stelle von CuO in einem Falle Cu(OH)₂ eingesetzt und ein größenordnungsmäßig in die Reihe passendes Ergebnis erhalten. Der niederere Löslichkeitswert dürfte auf langsamere Reaktionsgeschwindigkeit des Cu(OH)₂ zurückzuführen sein.

Der bei Abkühlung der Lösung von Versuch 4 und einem Parallelversuch ausgeschiedene Niederschlag wurde durch Waschen mit Äther isoliert. Die Analyse ergab:



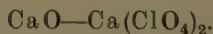
Ber. Cu 41,95, ClO₄ 32,65. Gef. Cu 41,95, 42,31, ClO₄ 31,73, 31,90.

Graugrünes, nicht hygroskopisches, kristallines Pulver.

Zur Identifizierung wurden Röntgenpulverdiagramme (Cu K α -Strahlung) im Vergleich mit CuO, Cu(OH)₂ kristallin nach Hayek⁸ aus ammoniakalischer CuO-Lösung, sowie aus Sulfat pseudomorph und neutralem Perchlorat hergestellt, woraus sich (Abb. 2) ergab, daß es sich um eine definierte Substanz handelt.



Das Oxyd wurde durch Glühen von MgCO₃ bei 850° hergestellt. Ein basisches Salz tritt nicht auf, auch keine Abscheidung beim Abkühlen der Lösungen. Bei Verdünnung der konzentrierten Lösungen findet Trübung und Fällung statt.



Das Oxyd wurde durch Glühen von CaCO₃ bis zur Karbonatfreiheit gewonnen. Beim Abkühlen von Versuch 3 schied sich ein $\frac{2}{3}$ basisches Salz aus. Analyse:

⁸ E. Hayek, Mh. Chem. 67, 352 (1936).



Ber. Ca 24,28, ClO_4 40,17, OH 13,74. Gef. Ca 23,95, ClO_4 40,17, OH 13,74.

Prismatische farblose Kristalle, rhombisch, bis 10 mm lang. Mäßig hygroskopisch, durch Wasser sofort hydrolysiert. Über H_2SO_4 konz. beständig, über dieser im Vak. oder über P_2O_5 durch Wasserabgabe trüb werdend. Bei 103° im Probierglas Wasser abgebend, bei 200° Entwicklung saurer Dämpfe.

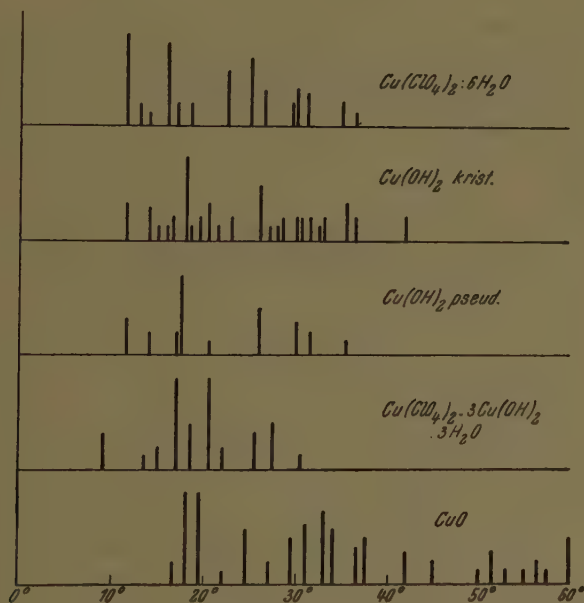
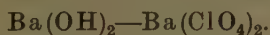
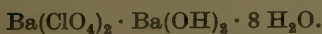


Abb. 2. Debyediagramme von Cu-Verbindungen.



Die Verhältnisse sind hier wegen der hohen Löslichkeit des Hydroxyds in Wasser (zirka 4 g bei 20° , über 100 g bei 90° in 100 ccm) stark verschieden von den anderen Systemen. Es wurde in jeweils 10 ccm Bariumperchloratlösung unter Stickstoffatmosphäre 1 bis 4 g Bariumhydroxyd-Oktahydrat unter Erwärmen gelöst und nach Abkühlen 2 Tage bei 20° stehen gelassen, dann filtriert, Filtrat und Rückstand analysiert, letzterer nach Waschen mit Äther. Der Bodenkörper des Versuches 5 erwies sich als $1/2$ basisches Salz:



Ber. Ba 42,3, ClO_4 30,5, OH 5,23. Gef. Ba 41,6, ClO_4 30,7, OH 4,86.

Farblose, stäbchenförmige Kristalle, bis 6 mm lang, leicht verwitternd. Im polarisierten Licht Auslöschung parallel und schräg ($14,7^\circ$) zur Längs-

richtung, im Gegensatz zum Neutralsalz, welches parallel und senkrecht zur Längsrichtung auslöscht.

Zur weiteren Identifizierung wurden Röntgenpulverdiagramme mit denen des $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und des Hydroxyds verglichen und festgestellt, daß das Präparat ein charakteristisches Diagramm ohne Linien von Neutralsalz und Hydroxyd zeigt.

II. Löslichkeit und pH-Werte der Neutralsalze.

Zur Auswertung der obigen Versuchsergebnisse waren einige Daten der Neutralsalzlösungen von Interesse. Diesbezügliche Messungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

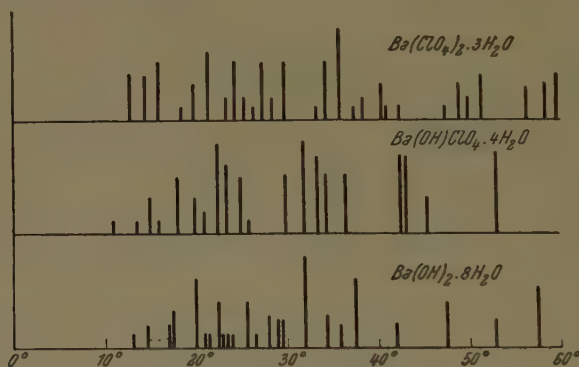


Abb. 3. Debyediagramme von Ba-Verbindungen.

Tabelle 2. pH-Werte reiner Perchloratlösungen.

	t °C	Mole/l	pH		t °C	Mole/l	pH
Pb(ClO ₄) ₂	20	0,17	3,5	Cu(ClO ₄) ₂	22	1,22	3,5
	20	0,34	3,4	gesättigt	22	2,86	2,1
	20	0,68	3,3	Mg(ClO ₄) ₂	22	1,00	5,6
Hg(ClO ₄) ₂	20	0,32	0,7	gesättigt	22	2,00	5,0
	20	1,67	— 0,2	Ca(ClO ₄) ₂	22	3,24	4,8
	20	2,46	— 1,0		22	1,00	5,7
Cd(ClO ₄) ₂	22	0,24	4,9		22	2,00	4,8
	22	0,61	4,5	gesättigt	22	3,44	—
	22	1,12	3,9	Ba(ClO ₄) ₂	20	1,50	6,5
gesättigt	22	2,15	3,1				
Zn(ClO ₄) ₂	22	0,63	4,1				
	22	1,25	3,3				
gesättigt	22	2,50	2,1				

Die Messung der pH-Werte erfolgte bei den Salzen des Hg, Cd, Zn und Cu, welche stark sauer reagieren und bei denen Spuren Säure sich

daher nicht fälschend auf den pH-Wert der Lösung auswirken, in den Auflösungen der rein isolierten Salze. Die pH-Werte dieser Salzlösungen sind höchstens eine pH-Stufe niedriger als die der entsprechenden oxydhaltigen Lösungen, woraus sich eindeutig ergibt, daß freie Säure nicht Ursache dieser stark sauren Reaktion sein kann.

Beim Bleisalz, welches durch sein Oxydlösungsvermögen auch in den niedersten Konzentrationen eine Ausnahmestellung einnimmt, und bei den weniger sauer reagierenden Lösungen der Mg-, Ca- und Ba-Salze erwies es sich als zweckmäßiger, die pH-Werte aus dem Verlauf einer potentiometrischen Titrationskurve zu entnehmen, indem sich aus dem Wendepunkt zwischen dem Kurvenast, welcher der Neutralisation überschüssiger Perchlorsäure entspricht und dem Kurvenast, welcher Bildung des Hydroxyds bedeutet, der pH-Wert der Neutralsalzlösung ergibt. Die Konzentration in diesem Punkte wurde in einem Parallelversuch oder rechnerisch ermittelt. Die Unterschiede im pH des Neutralsalzes und der Oxydlösungen betragen bei Pb etwa $4\frac{1}{2}$, bei Ca etwa 6 und bei Ba etwa 7 Einheiten.

III. Überführungsmessungen am $\frac{2}{3}$ -basischen Bleiperchlorat.

Die Messungen wurden in der üblichen Dreischenkelrohr-Apparatur vorgenommen, mit Stickstoffspülung und Abschluß durch Natronkalkrohre. Im Gegensatz zu den analogen Versuchen von *Reiff*⁴ wurde anstatt der $\frac{1}{2}$ basischen Bleiperchloratlösung eine 0,3 m des $\frac{2}{3}$ -basischen Salzes eingesetzt, ferner wurde die Sekundärreaktion der Abscheidung von PbO_2 bei der Auswertung berücksichtigt, welcher die von *Reiff* gefundene größere Abnahme der OH^- -Konzentration an der Anode, die der Zunahme an der Kathode nicht entsprach, erklären läßt. Es ergibt sich nämlich aus $\text{Pb}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+$ eine entsprechende Neutralisation.

Tabelle 3. Überführungsmessungen am basischen Bleiperchlorat.

Ver- such	A sec	Ion	Konzentrationen in Molen pro Liter				Durch Ionen- überig. bewirk- te Konzen- trationsändg.
			Ausgangs- lösung	Mittel- schicht	Anodenschicht		
					gemessen	einschl. abgesch. Stoffe	
1	164	Pb ⁺⁺		0,877	0,739	0,792	— 0,085
		OH ⁻		1,196	0,893	1,104	— 0,092
		ClO ₄ ⁻		0,626	0,654	0,654	+ 0,028
2	81,8	Pb ⁺⁺	0,326	0,317	0,243	0,270	— 0,047
		OH ⁻	0,435	0,408	0,234	0,340	— 0,068
		ClO ₄ ⁻	0,218	0,222	0,245	0,245	+ 0,023

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefaßt. Sie bestätigen die Ergebnisse von *Reiff*, daß an der Anode eine Verminderung an gelöstem PbO stattfindet und entsprechende Wanderung des Komplexes $[\text{Pb}\{\text{Pb}(\text{OH})_2\}_2]^{++}$ zur Kathode.

Die quantitative Auswertung der Vorgänge an der Kathode ist wegen der Ausfällung von basischem Salz und Blei weniger aufschlußreich.

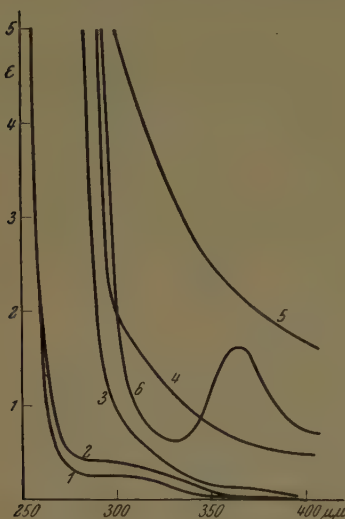


Abb. 4. Extinktionskurven von Bleisalzen.

Kurve 1: $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 1,0 bis 0,5 m.

Kurve 2: $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 0,25 m.

Kurve 3: $\frac{2}{3}$ -basisches Salz, 0,6 und 0,3 m.

Kurve 4: $\frac{2}{3}$ -basisches Salz, 0,12 m.

Kurve 5: $\frac{2}{3}$ -basisches Salz, 0,06 m.

Kurve 6: Natriumplumbitlösung 0,056 m.

Die Kurven des $\frac{2}{3}$ basischen Salzes sind gegenüber dem Neutralsalz gegen längere Wellen verschoben und fallen bei den 0,6 und 0,3 m Lösungen zusammen, während die 0,12 und 0,06 m weitere zunehmend starke Verschiebung gegen längere Wellen aufweisen. Auch hier ist Hydrolyse die Ursache.

Zum Vergleich ist noch eine Plumbitlösung ausgemessen worden, welche ebenfalls nach längeren Wellen verschoben erscheint und sich außerdem durch ein charakteristisches Maximum auszeichnet.

Die Lösungen des reinen Quecksilberperchlorats gehorchen bereits bei höheren Konzentrationen als das Bleisalz nicht mehr ganz dem *Lambert-Beerschen* Gesetz, es zeigt die 0,56 m Lösung eine stärkere und auch noch die 1,11 m Lösung eine merkbare Verschiebung, jedoch beide nach kürzeren Wellenlängen hin.

IV. Absorptionsspektren.

Die Messungen erfolgten an den Lösungen der Pb-, Hg-, Mg- und Ba-Salze mittels eines *Beckman-Quarz-Spektral-*photometers in Quarzküvetten von 10 mm Dicke. Vergleichsflüssigkeit war Wasser.

In den Diagrammen sind die Ergebnisse durch Auftragen der molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon = \frac{k}{c}$ gegen die Wellenlänge wiedergegeben, wobei bei Pb und Hg stets auf die Neutralsalzkonzentration, bei den Mischlösungen des Ba auf die Hydroxydkonzentration Bezug genommen ist.

In Abb. 4 zeigt sich für die neutralen Bleiperchlorate, daß die Kurven der 1,0, 0,75 und 0,5 m Lösungen zusammenfallen, also das *Lambert-Beersche* Gesetz erfüllt ist, während die 0,25 m Lösung eine Verschiebung gegen längere Wellen zeigt. Dies ist der Hydrolyse zuzuschreiben.

Die konzentriertesten und am meisten Oxyd enthaltenden $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen zeigen hingegen kräftige Verschiebung gegen längere Wellen, wenn die molare Extinktion auf den Perchloratgehalt bezogen wird, wie Abb. 5 zeigt. Mit geringerem Oxydgehalt ergibt sich die zu erwartende Angleichung an die Neutralsalzkurve, außerdem aber eine nicht leicht zu deutende Verschiebung in den kleineren Extinktionswerten gegen kürzere Wellenlängen, als sie die Neutralsalze zeigen. An dem Bild

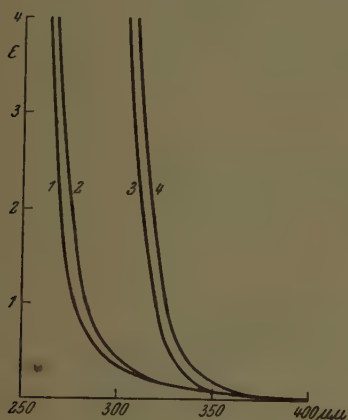


Abb. 5. Extinktionskurven von Quecksilbersalzen.

Kurve 1: $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 0,56.
Kurve 2: $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 3,36 und 2,25 m.
Kurve 3: $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 1,49 m mit 0,58 Mol HgO/l .
Kurve 4: $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 2,23 m mit 1,07 Mol HgO/l .

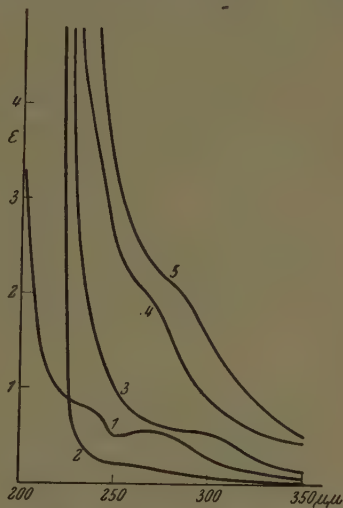


Abb. 6. Extinktionskurven von Bariumsalzen.

1: $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 3,5 m (gesättigt).
2: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,22 m.
3: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,173 m und $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 0,87 m.
4: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,245 m und $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 2,56 m.
5: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,209 m und $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 3,23 m.

ändert sich nichts Wesentliches, wenn an Stelle der Neutralsalzkonzentration auf die HgO -Konzentration Bezug genommen wird. Es fallen nur die beiden Kurven höchster Konzentration näher zusammen, woraus man schließen kann, daß hier der Komplex eine in bezug auf den Oxydgehalt annähernd konstante Zusammensetzung zeigt, die in den niederen Konzentrationen noch nicht erreicht ist.

Zusatz von freier Perchlorsäure zur 2,2 m Lösung zeigt nur eine minimale Verschiebung gegen kürzere Wellen hin.

Die Extinktion des reinen $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ist gegenüber der des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sehr gering und spielt als solche in Gemischen keine Rolle. Die molaren Extinktionen sind daher im Diagramm Abb. 6 nur bei Kurve 1 auf das Salz bezogen und 10fach überhöht, bei Kurven 2 bis 6 aber auf das Hydroxyd bezogen, welches bei etwa 225μ eine scharfe Endabsorption zeigt. Steigende Salzkonzentration verschiebt stark in längere Wellen wie bei Pb und Hg.

Von Interesse ist, daß bei Beziehung der molaren Extinktion auf die Gesamtkonzentration an Ba^{++} eine ziemlich gute Deckung der Kurven der Gemische mit der des Hydroxyds eintritt, woraus sich die Proportionalität der Konzentration des absorbierenden Komplexes mit der Ba-Konzentration ergibt. Im Gegensatz zu den Hg-Salzen, wo diese Proportionalität erst bei den höchsten Konzentrationen merkbar ist, erscheint sie hier entsprechend der Deckung mit dem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bei allen Konzentrationen. Das Ba-Ion im Überschuß bewirkt erstens Bildung von undissoziiertem $\text{Ba}(\text{OH})_2$, zweitens Komplexbildung, denn anders läßt sich die Zunahme der Löslichkeit gegenüber der wäßrigen Lösung wohl nicht deuten. In bezug auf die Zusammensetzung dieses Komplexes ist aus obiger Proportionalität bei allen Konzentrationen im Gegensatz zum Quecksilbersalz auf ein Verhältnis Salz : Hydroxyd = 1 : 1 zu schließen.

Aus der — wenn auch geringeren — Verschiebung der Absorption einer $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung, die MgO aufgenommen hat, gegen das sichtbare Gebiet ergibt sich, daß die Verhältnisse bei diesen und anderen Salzen nicht grundsätzlich, sondern nur quantitativ verschieden sind.

V. Diskussion der Ergebnisse.

In bezug auf die Löslichkeit ergibt sich, daß Metalloxyd bzw. Hydroxyd in Mengen, die stöchiometrischen Verhältnissen unter 1 : 6 entsprechen, nur in den Pb-, Hg- und Ba-Salzen enthalten sind, während die Zn-, Cd-, Cu-, Mg- und Ca-Salze nur wenige Molprozent aufnehmen. Bei den letzteren steigt sie erst in den konzentriertesten Lösungen bemerkenswert an.

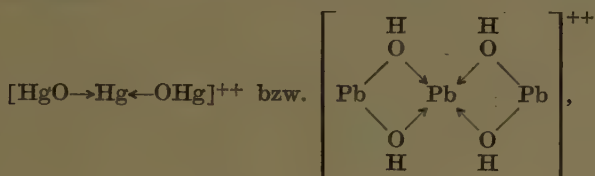
Die drei stark oxydhaltigen Lösungen sind in ihren Existenzbedingungen sehr verschieden. Die Bleisalzlösung kann in praktisch allen Konzentrationen 2 Mole Oxyd pro Mol Salz aufnehmen, woraus die Existenz eines entsprechenden Komplexes sich ohne weiteres ergibt. Die Löslichkeit von HgO ist stark konzentrationsabhängig und steigt nur bis etwa 60 Molprozent, so daß hieraus auf die Zusammensetzung des Komplexes keine Schlüsse gezogen werden können. Solche lassen sich aber aus den Absorptionsspektren ziehen, und zwar in der Richtung, daß mindestens 2, wenn nicht 3 Mole HgO pro Mol Hg^{++} im gebildeten Komplex gebunden sind.

Für das Barium ergibt sich aus der — wenn auch nur schwach — erhöhten Löslichkeit und dem Absorptionsspektrum ebenfalls Komplexbildung, aus letzterer kann auf das Molverhältnis 1 : 1 geschlossen werden (vgl. Absatz Absorptionsspektren).

Bei allen drei Salzen entsprechen bemerkenswerterweise die Molverhältnisse der Komplexe in Lösung in ihrer Zusammensetzung den isolierten, festen, basischen Salzen.

Über den Aufbau der gebildeten Komplexe sagen die Überführungsmessungen, und zwar unsere älteren², welche *Reiff*⁴ für das Bleisalz bestätigte, als auch unsere oben beschriebenen, daß Kationenkomplexe vorliegen. Wenn *Reiff*⁵ dies für das Bariumsalz nicht finden konnte, so liegt es nur daran, daß er in zu verdünnter Lösung arbeitete (maximal 0,3 Mole Ba^{++}/l), in welcher das $\text{Ba}(\text{OH})_2$ fast nur als solches vorliegt und noch fast kein Komplex, wie unsere Absorptionsmessungen zeigen. Das Maximum der Löslichkeit des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ im $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ liegt erst bei 2,6 m Salzlösung.

Das Zustandekommen der komplexen Bindung ist durch koordinative Bindung der Oxyd- bzw. Hydroxydsauerstoffatome an das Kation zu erklären, das heißt



also μ -oxo- bzw. μ -diol-Bindungen, wie sie ähnlich rein komplexchemisch bereits *Weinland*⁷ formuliert hat. Jedenfalls besteht keine direkte Beziehung zur Azidität der Neutralsalzlösungen, da sonst das $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ weitaus am stärksten oxydlösend wirken müßte, welches nur eine halbe pH-Stufe weniger sauer ist als eine gleich molare Perchlorsäure, und weil auch das Pb gegenüber Cd, Zn und Cu kaum bevorzugt sein dürfte. Aber auch der Zusammenhang mit dem amphoteren Charakter der Hydroxyde, wie er aus den Ergebnissen bei den Chloriden aufschien², ist hier nicht gegeben.

Die einzige Eigenschaft, welche die drei Ionen Pb^{++} , Hg^{++} und Ba^{++} gemeinsam haben, ist ihre relative Größe gegenüber den anderen zweiwertigen Ionen: $r = 1,32, 1,12, 1,43 \text{ \AA}$. Von weiteren zweiwertigen Ionen ist nur Sr größer als $1,1 \text{ \AA}$. Edelgascharakter ist aber der Oxydlöslichkeit zumindest in Lösungen unter 2 m wenig günstig, bzw. ist zusätzlich zur relativen Größe der Ionen noch ihre Polarisierbarkeit oder polarisierende Wirkung für die Bildung oxydhaltiger Lösungen vorteilhaft. Es ergibt sich hieraus für die Erklärung der Löslichkeit, daß die Abstoßungskräfte zwischen den zweiwertigen Kationen und die Konkurrenz der Bindung von Hydratwassermolekeln durch die koordinative Bindung des Sauerstoffs nur überwunden werden können, wenn die Schwerpunkte der positiven Ladungen eine Mindestentfernung überschreiten, die nur bei großen Kationen erreicht und durch ihre Polarisierbarkeit unterstützt wird. Das Anion hat auf diese Schwerpunktverteilung natürlich einen Einfluß, wenn es in den Komplex eintritt, wie es bei Chloriden in konzentrierter Lösung der Fall ist. Hieraus

erklärt sich der Unterschied in den Ergebnissen an den Perchloraten und den Chloriden.

Die Abhängigkeit der Oxydlöslichkeit von der Ionengröße wird beim dreiwertigen Wismut bestätigt, das mit $r = 1,0$ das größte, nicht edelgasähnliche dreiwertige Ion darstellt und dessen Perchlorat bis 2 Mole Oxyd in Lösung zu halten vermag⁹. Hingegen wird der Chemismus der eingangs erwähnten basischen Lösungen des Al und Cr, die relativ kleine Ionen bilden, ebenso wie der verschiedener Be-Salze in anderer Richtung zu suchen sein, da ja die Ionen der dazwischen liegenden Größen ein Minimum der Oxydlöslichkeit zeigen. Auch scheint für das Zustandekommen der basischen Lösungen kleiner Ionen der Eintritt eines weiteren Komplexpartners, sei es ein Säurerest, sei es ein Amin oder NH_3 selbst nötig zu sein.

⁹ M. Prytz und P. Nagel, Z. anorg. Chem. **227**, 65 (1936).

Über den Zerfall der Wüstit-Phase*.

Von

L. Castelliz, W. De Sutter und F. Halla.

Association pour les Études texturales, Bruxelles**, und

Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. März 1954.)

Das Ergebnis von Nowotny und Halla¹, daß FeO bereits bei 200° C zerfällt, wird gegenüber der gegenteiligen Angabe von Chaudron und Bénard² durch neuerliche Versuche gestützt.

Bei der Oxydation von Eisenblechen bei höherer Temperatur entsteht FeO, das unterhalb von 575° C nicht stabil ist, sondern nach der Gleichung



zerfällt, mit einer Geschwindigkeit, die mit sinkender Temperatur abnimmt. Über die Grenztemperatur, unterhalb deren der Zerfall unmerklich wird, bestehen Meinungsverschiedenheiten.

Chaudron und Bénard² bestreiten den Befund von Nowotny und Halla¹, die röntgenographisch noch bei 200° C eine merkliche Zersetzung beobachteten.

Wir haben daher die Versuche der letztgenannten Autoren in einem etwas breiteren Ausmaß wiederholt. Ausgegangen wurde diesmal nicht von einer stöchiometrischen Mischung ($\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$), sondern direkt von FeO. Es war aus gefälltem Fe_2O_3 durch Reduktion bei 800° C mit H_2 hergestellt, dem das gleiche Volum H_2O -Dampf beigemischt war. Die Quarzröhre, welche das gebildete FeO enthielt, wurde in kaltem Wasser abgeschreckt und das Pulver durch Aussondern mit dem Hand-

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

** 4, rue Montoyer.

¹ H. Nowotny und F. Halla, Z. anorg. Chem. **230**, 95 (1936).

² G. Chaudron und J. Bénard, Bull. soc. chim. France D. **1949**, 88.

magneten möglichst weitgehend von ferromagnetischen Verunreinigungen befreit. Die Proben zeigten dann allerdings noch in schwacher Intensität das Vorhandensein der intensivsten Eisenlinie (200). Aus dem Intensitäts-

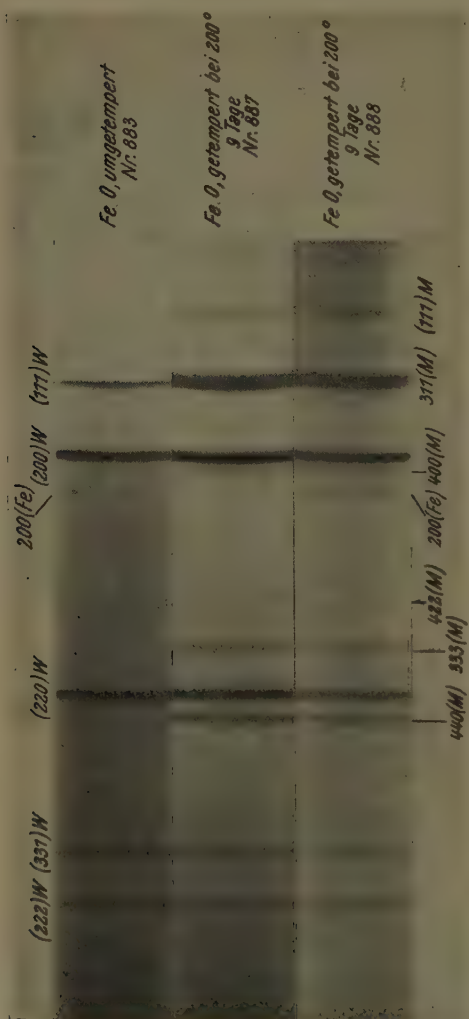


Abb. 1. Röntgendiagramme der Wüstit-Phase in unbehandeltem und getempertem Zustand.

vergleich der „reinen“ Probe und der mit 5 Gew.-% Fe-Zusatz ließ sich der Fe-Gehalt der „reinen“ Probe auf etwa 2 Gew.-% schätzen.

Von diesem Pulver wurden Pastillen gepreßt (10000 kg/cm²) und letztere sowohl im unbehandelten Zustand als auch nach 10tägigem Tempern³ bei 190° C röntgenographisch und magnetisch untersucht.

1. Röntgenographische Untersuchung.

Tritt bereits bei 190° C ein Zerfall nach Gl. (1) ein, so muß sich das im Röntgendiagramm durch das Auftreten der Linien des Magnetits kundgeben. Die Pulverdiagramme wurden mit Co-K_α-Strahlung aufgenommen. Die unbehandelte Probe zeigte nur die Linien des FeO (Wüstit-Phase W). In der getemperten Probe (Nr. 887) dagegen sind bereits die Linien des Magnetits (M) deutlich sichtbar.

Um eine etwaige induzierende Wirkung von Fe-Keimen auf den Eintritt der Reaktion (1) festzustellen, wurden dem FeO vor der Untersuchung je 5 bzw. 10 Gew.-% reduziertes Fe-Pulver beigemischt. Daher ist auf dem Diagramm Nr. 888 der getemperten Probe (mit 5 Gew.-% Fe)

³ Hierzu wurden die Proben unter Stickstoffstrom in den Glasröhren eingeschmolzen.

die stärkste Fe-Linie (200) — und nur diese — zu erkennen. Im übrigen ist das Diagramm mit Nr. 887 identisch. Dasselbe gilt von der getemperten Probe mit 10 Gew.-% Fe-Pulver, die gegenüber Nr. 887 nichts Neues bietet und daher auch nicht wiedergegeben wurde.

Gegenüber dem Diagramm der ungetemperten Ausgangssubstanz Nr. 883 zeigen die Diagramme der getemperten Proben Nr. 887 und 888 deutlich die Linien des Magnetits, der nur durch Zerfall entstanden sein kann. Daß neben den Magnetitlinien ein Auftreten bzw. eine Verstärkung der Linie (200) des Fe nicht zu bemerken ist, wäre nicht be-

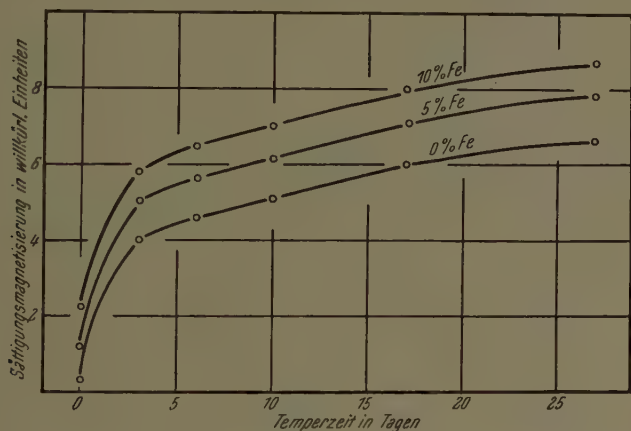


Abb. 2.

fremdlich, da nach Gl. (1) nur ein Viertel des als FeO vorliegenden Fe in metallisches Fe übergeht.

2. Magnetische Untersuchung.

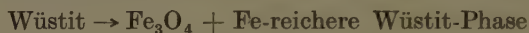
Ein Fortschritt der Reaktion (1) muß sich durch Zunahme der magnetischen Sättigung verraten.

Wie zu erwarten, zeigte bereits die ungetemperte „reine“ Probe einen Anfangswert magnetischer Sättigung. In Abb. 2 ist die Sättigungsmagnetisierung der drei Proben in Abhängigkeit von der Anlaßdauer dargestellt.

Man erkennt, daß sich die Kurven nur durch die Anfangswerte unterscheiden und durch Parallelverschiebung längs der Ordinatenachse ineinander transformiert werden. Das bedeutet, daß das zugesetzte Fe als Katalysator unwirksam ist. Nichts anderes wurde erwartet, da eine heterogene Katalyse sicher nur dort auftreten kann, wo durch eine genetische Beziehung zwischen FeO und Fe ein hinreichend intimer Kontakt beider Phasen und eine erhöhte Reaktionsbereitschaft infolge

innerer Spannungen vorhanden ist, ein Moment, das bei mechanischer Beimischung fehlt. In Übereinstimmung damit hat auch der röntgenographische Befund eine vollkommene Unabhängigkeit der Intensität der auftretenden Magnetitlinien (M) von der Menge des Fe-Zusatzes ergeben.

Dies macht zweifelhaft, ob es sich hier tatsächlich um den heterogenen Zerfall nach (1) und nicht etwa um die Reaktion



handelt, also um den eutektoiden Zerfall mit Fe_3O_4 , als „führendem“ Bestandteil unter Bildung einer metastabilen Phase.

Dies zu entscheiden lag außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Diskussion.

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß Bildung von Fe_3O_4 auch schon bei 190°C in merklichem Ausmaße stattfindet. Das gegenteilige Ergebnis von *Chaudron* und *Bénard* läßt sich demnach nur damit erklären, daß die bei unseren Präparaten vorhandenen Keime bei den Präparaten der anderen Autoren fehlten.

Untersuchungen in Arsentrichlorid III^{1, 2}. Dissoziationskonstante einiger Elektrolyte in wasserfreiem Arsentrichlorid.*

Von
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 3. März 1954.)

Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen hochverdünnter Lösungen in wasserfreiem Arsentrichlorid wird das Verhalten von Tetramethylammoniumjodid, Antimonpentachlorid und Pyridin charakterisiert. Das Solvosalz Tetramethylammoniumjodid verhält sich als starker, praktisch vollständig dissoziierter Elektrolyt, da die *Debye-Hückel-Onsager*-Beziehung erfüllt wird. Pyridin und Antimonpentachlorid sind mittelstarke Elektrolyte. Ihre Dissoziationskonstanten in Arsentrichlorid werden nach der Methode von *Fuoss* ermittelt. Sie betragen für die Solvosäure SbCl_5 $0,936 \cdot 10^{-3}$ und für die Solvobase Pyridin $4,99 \cdot 10^{-6}$ bei 18°. Schließlich wird das Verhalten des Pyridins in Arsentrichlorid gegenüber Solvosäuren gezeigt.

1. Allgemeines.

Obwohl dem Studium von Ionenreaktionen in protonenfreien, ionisierenden Lösungsmitteln in letzter Zeit zahlreiche Arbeiten gewidmet sind³, ist über das physikochemische Verhalten ihrer Elektrolytlösungen nur sehr wenig bekannt. Während in vielen prototropen Lösungsmitteln, namentlich solchen mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie z. B. Wasser⁴,

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ I.: V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **266**, 331 (1951).

² II.: V. Gutmann, Mh. Chem. **84**, 1191 (1953).

³ Siehe z. B. H. Spandau und V. Gutmann, Angew. Chem. **64**, 93 (1952).

⁴ L. Ebert, Hdb. Exp. Phys., Bd. XII, 1. Teil. 1932.

wasserfreie Ameisensäure⁵, flüssiger Cyanwasserstoff⁶ u. a. m., die Gültigkeit der *Debye-Hückel-Onsager*-Theorie der Ionenbeweglichkeit in praktisch vollständig dissoziierten Elektrolytlösungen an verschiedenen Elektrolyten nachgewiesen wurde, sind in protonenfreien Lösungsmitteln mit geringer

Dielektrizitätskonstante kaum entsprechende Untersuchungen ausgeführt worden.

Tabelle 1. Eigendissoziation und Dielektrizitätskonstante chloridotroper Lösungsmittel.

Solvens	Produkte der Eigendissoziation	Dielektrizitätskonstante
JCl	J^+ , JCl_2^-	unbekannt
AsCl_3	AsCl_2^+ , AsCl_4^-	12,8 (20°)
SbCl_3	SbCl_2^+ , SbCl_4^-	33,2 (75°)
NOCl	NO^+ , Cl^-	19,7 (— 10°)
SOCl_2	SOCl^+ , Cl^-	9,05 (22°)
SO_2Cl_2	SO_2Cl^+ , Cl^-	9,15 (20°)
COCl_2	COCl^+ , Cl^-	4,73 (0°)
SeOCl_2	SeOCl^+ , SeOCl_3^-	46,2 (20°)
POCl_3	POCl_2^+ , Cl^-	13,9 (22°)

Diejenigen Lösungsmittel, deren Eigendissoziation, die ja den Charakter der gelösten Elektrolyte als Solvosäuren, Solvobasen und Solvosalze bestimmt, auf einen Chloridionenübergang zurückführbar ist, können in der Gruppe der chloridotropen Lö-

sungsmittel zusammengefaßt werden⁷. Da diese, wie Tabelle 1 zeigt, meist eine geringe Dielektrizitätskonstante besitzen, ist eine Gültigkeit der *Onsager*-Formel nur bei sehr geringen Konzentrationen zu erwarten⁴, für Arsentrichlorid ($\epsilon = 12,8$) unterhalb $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

2. Experimentelles.

Arsentrichlorid. Die Reinigung des käuflichen Präparats der Fa. Riedel de Haën A. G., Seelze bei Hannover, erfolgte durch 2malige fraktionierte Destillation unter Ausschluß von Feuchtigkeit, wobei die zwischen 129,9 und 130,1° übergehende Fraktion aufgefangen wurde, deren Eigenleitfähigkeit bei 20° zwischen 5 und $8 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm schwankte. Um Spuren Wasser oder Chlorwasserstoff zu entfernen, wurde unter trockenem Stickstoff bei 12 Torr über blankem Natrium destilliert (Temp. maximal 45°), wobei ein Produkt mit $\kappa = 3$ bis $4 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm bei 20° überging. Durch fraktionierte Kristallisation und abermalige Destillation unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden Produkte von $\kappa = 1,8$ bis $2,1 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm erhalten. Eine weitere Leitfähigkeitsabnahme war durch Wiederholung der geschilderten Methoden nicht zu erreichen. Da weder die Größe des Ionenproduktes von AsCl_3 noch Ionenbeweglichkeiten in diesem Solvens bekannt sind, war ein Vergleich mit einer errechenbaren Leitfähigkeitsgröße nicht möglich.

Pyridin wurde über Kaliumhydroxyd aufbewahrt und unmittelbar vor Herstellung der Lösung 2mal fraktioniert destilliert. *Antimonpentachlorid* wurde unmittelbar vor Herstellung der Lösung durch Kondensation im Vakuum der Ölpumpe gereinigt. Um die langsam erfolgende Umsetzung des

⁵ J. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 27 (1940).

⁶ J. Lange, J. Bergä und N. Konopik, Mh. Chem. 80, 708 (1949).

⁷ V. Gutmann und I. Lindqvist, Z. physik. Chem., im Druck.

Tetramethylammoniumjodids mit dem Solvens möglichst auszuschließen, wurden nur frisch zubereitete Lösungen der Messung unterworfen.

Herstellung der Verdünnungen. 180 mg Pyridin wurden in 19 g AsCl_3 gelöst (Lösung I); 283 mg Lösung I wurden mit 26,8 g AsCl_3 verdünnt (Lösung II) und schließlich 2 g Lösung II mit 27,2 g AsCl_3 verdünnt (Lösung III). Diese Lösung enthielt somit $1,82 \cdot 10^{-7}$ Mol Pyridin pro ccm Lösung. Mit Lösung II oder Lösung III wurden dann 26 g AsCl_3 im Leitgefäß aus einer Mikrobürette unter Ausschluß von Feuchtigkeit titriert. Eine Ablesung war auf 10^{-2} ccm einwandfrei möglich⁸. Durch Hinzufügen von 0,50 ccm hatte die entstehende Lösung z. B. eine Konzentration von $8,35 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter. Die übrigen Lösungen wurden analog hergestellt.

Meßanordnung. Zur Aufrechterhaltung der Temperaturkonstanz diente ein mit flüssigem Paraffin gefüllter Thermostat. Die Paraffinfüllung verhinderte die bei Wasser möglichen Nebenschlüsse kapazitiver oder induktiver Natur, wie sie durch seine hohe DEK bzw. durch die hohe Leitfähigkeit etwa verunreinigten Wassers bedingt sein können⁴. Während einer Meßreihe schwankte die Temperatur maximal um $0,05^\circ$. Obwohl für Präzisionsmessungen in Wasser bei Leitfähigkeiten unterhalb 10^{-4} eine Temperaturkonstanz von $5 \cdot 10^{-3}$ Grad erforderlich ist, genügt die erreichte Temperaturkonstanz bei den vorliegenden Messungen, da die Temperaturkoeffizienten von Elektrolytlösungen in AsCl_3 geringer sind als in Wasser⁹. Die Leitfähigkeitszelle ist an anderer Stelle beschrieben worden⁸. Sie war mit zylinderförmigen Platinelektroden ausgestattet, die mit einer dünnen Schicht Platinschwarz überzogen wurden. Eine allfällig absorbierende oder katalytische Wirkung des Platinschwarzes auf die untersuchten Lösungen ist nicht geprüft worden, kann aber möglicherweise dafür verantwortlich sein, daß im Konzentrationsgebiet von 10^{-6} Mol/Liter hier nicht geschilderte eigenartige Leitfähigkeitseffekte beobachtet wurden (Maxima und Minima). Die Reinigung des Leitgefäßes erfolgte stets mit rauchender Salpetersäure und durch anschließendes kräftiges Spülen mit Wasser und Alkohol. Schließlich wurde das Gefäß bei 100° im Vak. der Ölpumpe getrocknet, mit trockenem N_2 gefüllt und als Vorlage bei der letzten Destillation von AsCl_3 angeschlossen. Die Widerstandskapazität des Gefäßes sowie ihre Abhängigkeit vom Füllungsgrad wurde mit 0,01 n KCl-Lösung in Wasser bei 20° ermittelt. Die Meßbrücke bestand aus einem *Philips*-Philoskop, Type GM 4140, für dessen Überlassung Herrn Prof. Nowotny bestens gedankt wird. Die Messungen erfolgten sowohl bei 50 Hz als auch bei 1000 Hz und zeigten in allen hier angeführten Fällen einwandfreie Übereinstimmung.

3. Auswertung der Ergebnisse.

Die Berechnung des *Onsager*-Koeffizienten a erfolgte durch Einsetzen der für AsCl_3 angegebenen $\text{DEK} = 12,8$ (20°)¹⁰ auch für eine Temperatur von 18° und einer Viskosität des Solvens bei 18° von $0,01246$ ¹¹. Zur Ermittlung des auf die Ionen des gelösten Elektrolyten zurückgehenden Anteiles am Stromtransport wurde die Solvenskorrektur angebracht,

⁸ V. Gutmann, Mh. Chem. 85, 286 (1954).

⁹ V. Gutmann, unveröffentlicht.

¹⁰ P. Walden, Z. anorg. Chem. 25, 214 (1900).

¹¹ G. P. Lucinskij, nach Gmelin-Kraut, Syst. Nr. 17, S. 373 (1952).

selbst da, wo eine solche nicht einwandfrei zulässig ist (Solvosäuren und Solvobasen). Bei Übereinstimmung des theoretischen mit dem experimentell bestimmten α -Koeffizienten wurde vollständige elektrolytische Dissoziation als erwiesen erachtet. War die Neigung der experimentellen

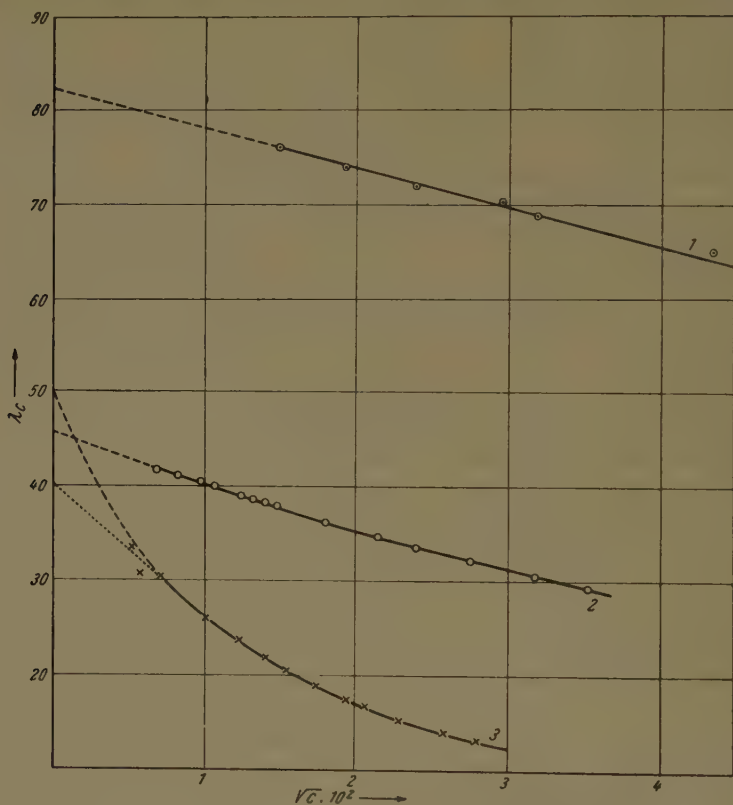


Abb. 1. Leitvermögen einiger Elektrolyte in Arsentrichlorid:

- 1: Tetramethylammoniumjodid;
- 2: Antimonpentachlorid;
- 3: Pyridin.

Geraden größer als die der theoretischen oder die Form einer Geraden nicht eindeutig gegeben, so wurde die Dissoziationskonstante des Elektrolyten aus den Leitfähigkeitsmessungen nach der Methode von Fuoss¹² berechnet, wobei die Gültigkeit der Debye-Hückel-Onsager-Theorie in den untersuchten Konzentrationsbereichen vorauszusetzen war. Nach näherungsweise Extrapolation auf unendliche Verdünnung (λ_0') wurden mit Hilfe der sog z -Funktion der Dissoziationsgrad γ' und nach der

¹² R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 488 (1935).

Tabelle 2. Leitvermögen von Tetramethylammonium-jodid in Arsentrichlorid bei 18°.

c (Mol/Liter)	κ (Ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	λ	$\sqrt{c}$	a
$2,14 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	76,16	$1,463 \cdot 10^{-2}$	4,868
$3,70 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	74,05	$1,924 \cdot 10^{-2}$	5,002
$5,65 \cdot 10^{-4}$	$4,08 \cdot 10^{-5}$	72,21	$2,377 \cdot 10^{-2}$	4,986
$8,71 \cdot 10^{-4}$	$5,15 \cdot 10^{-5}$	70,61	$2,951 \cdot 10^{-2}$	4,672
$1,01 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-5}$	68,32	$3,170 \cdot 10^{-2}$	5,224
$1,83 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	64,86	$4,278 \cdot 10^{-2}$	4,862

 $\lambda_0 = 82,0$; Mittelwert $a = 4,935$; berechnet: 4,832.Tabelle 3. Dissoziationskonstante von Antimonpentachlorid in Arsentrichlorid bei 18° ($\lambda_0' = 46,0$).

c (Mol/Liter)	κ (Ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_c	γ'	f^2	$F(z)/\lambda_c$	$c \cdot \lambda_c \cdot f^2/F(z)$	K_0
$5,50 \cdot 10^{-5}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$	42,18	0,9589	0,7667	0,02268	$1,859 \cdot 10^{-3}$	$0,9346 \cdot 10^{-3}$
$7,77 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$	41,18	0,9434	0,7311	0,02305	$2,645 \cdot 10^{-3}$	$0,8892 \cdot 10^{-3}$
$9,95 \cdot 10^{-5}$	$4,06 \cdot 10^{-6}$	40,18	0,9413	0,6950	0,02345	$2,948 \cdot 10^{-3}$	$0,8148 \cdot 10^{-3}$
$1,156 \cdot 10^{-4}$	$4,60 \cdot 10^{-6}$	39,79	0,9217	0,6855	0,02359	$3,359 \cdot 10^{-3}$	$0,8582 \cdot 10^{-3}$
$1,297 \cdot 10^{-4}$	$5,14 \cdot 10^{-6}$	39,63	0,9215	0,6704	0,02359	$3,686 \cdot 10^{-3}$	$0,9415 \cdot 10^{-3}$
$1,590 \cdot 10^{-4}$	$6,20 \cdot 10^{-6}$	38,99	0,9132	0,6435	0,02378	$4,298 \cdot 10^{-3}$	$0,9956 \cdot 10^{-3}$
$1,76 \cdot 10^{-4}$	$6,75 \cdot 10^{-6}$	38,35	0,9014	0,6308	0,02412	$4,603 \cdot 10^{-3}$	$0,9139 \cdot 10^{-3}$
$1,95 \cdot 10^{-4}$	$7,43 \cdot 10^{-6}$	38,10	0,8992	0,6160	0,02418	$4,969 \cdot 10^{-3}$	$0,9623 \cdot 10^{-3}$
$2,04 \cdot 10^{-4}$	$7,74 \cdot 10^{-6}$	37,94	0,8971	0,6096	0,02423	$5,132 \cdot 10^{-3}$	$0,9740 \cdot 10^{-3}$
$2,29 \cdot 10^{-4}$	$8,63 \cdot 10^{-6}$	37,69	0,8956	0,5922	0,02427	$5,588 \cdot 10^{-3}$	$1,0438 \cdot 10^{-3}$
$2,46 \cdot 10^{-4}$	$9,11 \cdot 10^{-6}$	37,03	0,8825	0,5833	0,02464	$5,825 \cdot 10^{-3}$	$0,9492 \cdot 10^{-3}$
$2,61 \cdot 10^{-4}$	$9,59 \cdot 10^{-6}$	36,74	0,8779	0,5722	0,02476	$6,030 \cdot 10^{-3}$	$0,9437 \cdot 10^{-3}$
$2,90 \cdot 10^{-4}$	$1,055 \cdot 10^{-5}$	36,38	0,8737	0,5586	0,02488	$6,511 \cdot 10^{-3}$	$0,9799 \cdot 10^{-3}$
$3,21 \cdot 10^{-4}$	$1,145 \cdot 10^{-5}$	35,67	0,8606	0,5444	0,02526	$6,918 \cdot 10^{-3}$	$0,9288 \cdot 10^{-3}$
$3,37 \cdot 10^{-4}$	$1,192 \cdot 10^{-5}$	35,37	0,8555	0,5373	0,02541	$7,125 \cdot 10^{-3}$	$0,9175 \cdot 10^{-3}$

 $\lambda_0 = 46,0$; Mittelwert: $K_0 = 0,936 \cdot 10^{-3}$.Tabelle 4. Dissoziationskonstante von Pyridin in Arsentrichlorid bei 18° ($\lambda_0' = 40$).

c	κ	λ_c	γ'	f^2	$F(z)/\lambda_c$	$c \cdot \lambda_c \cdot f^2/F(z)$	K_0
$3,35 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	28,84	0,7567	0,7612	0,03304	$1,693 \cdot 10^{-3}$	$5,194 \cdot 10^{-5}$
$3,85 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$	27,12	0,7137	0,7478	0,03503	$1,889 \cdot 10^{-3}$	$5,028 \cdot 10^{-5}$
$4,11 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$	26,68	0,6791	0,7279	0,03681	$2,195 \cdot 10^{-3}$	$5,222 \cdot 10^{-5}$
$4,20 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-6}$	24,67	0,6531	0,7233	0,03828	$2,268 \cdot 10^{-3}$	$4,962 \cdot 10^{-5}$
$4,29 \cdot 10^{-4}$	$3,11 \cdot 10^{-6}$	24,11	0,6393	0,7173	0,03910	$2,366 \cdot 10^{-3}$	$4,956 \cdot 10^{-5}$
$4,375 \cdot 10^{-4}$	$3,26 \cdot 10^{-6}$	23,71	0,6297	0,7115	0,03970	$2,464 \cdot 10^{-3}$	$5,003 \cdot 10^{-5}$
$4,48 \cdot 10^{-4}$	$3,42 \cdot 10^{-6}$	23,11	0,6147	0,7054	0,04067	$2,567 \cdot 10^{-3}$	$4,968 \cdot 10^{-5}$
$4,57 \cdot 10^{-4}$	$3,56 \cdot 10^{-6}$	22,68	0,6040	0,7003	0,04139	$2,656 \cdot 10^{-3}$	$4,967 \cdot 10^{-5}$
$4,88 \cdot 10^{-4}$	$4,03 \cdot 10^{-6}$	21,44	0,5735	0,6839	0,04359	$2,950 \cdot 10^{-3}$	$5,001 \cdot 10^{-5}$
$4,19 \cdot 10^{-4}$	$4,40 \cdot 10^{-6}$	20,09	0,5393	0,6719	0,04636	$3,174 \cdot 10^{-3}$	$4,816 \cdot 10^{-5}$
$4,54 \cdot 10^{-4}$	$4,87 \cdot 10^{-6}$	19,17	0,5167	0,6576	0,04839	$3,452 \cdot 10^{-3}$	$4,864 \cdot 10^{-5}$

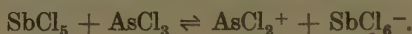
 $\lambda_0 = 50,0$; Mittelwert: $K_0 = 4,99 \cdot 10^{-5}$.

Beziehung — $\log f^2 = 2\beta \sqrt{c\gamma'}$ die Aktivitätskoeffizienten des binären Elektrolyten in der Lösung errechnet. Durch Auftragen der Größen $F(z)/\lambda$ gegen $c \cdot \lambda \cdot f^2/F(z)$ wurde eine Gerade erhalten, deren Schnittpunkt mit der Ordinate den Reziprokwert von λ_0 ergab. Schließlich erhielt man die Dissoziationskonstante aus der Steigung dieser Geraden, die gleich $1/K_0 \cdot \lambda_0^2$ ist.

4. Diskussion.

Die Annäherung des theoretisch berechneten *Onsager*-Koeffizienten an $a = 4,832$ an den experimentell ermittelten Wert $a = 4,935$ für Tetramethylammoniumjodid zeigt, daß die *Debye-Hückel-Onsager*-Theorie der elektrostatischen Wechselwirkung vollkommen dissoziierter Elektrolyte auf diese Lösungen bis zu Konzentrationen von 10^{-3} Mol/Liter anwendbar ist.

Antimonpentachlorid stellt in Arsentrichlorid einen ein-ein-wertigen Elektrolyten dar, der solvosäure Funktionen ausübt¹:



Eine vollkommene elektrolytische Dissoziation findet dabei nicht statt, wie der Vergleich der berechneten und gefundenen *Onsager*-Koeffizienten zeigt. Immerhin ist aber Antimonpentachlorid eine mittelstarke Solvosäure in Arsentrichlorid, da seine Dissoziationskonstante zu $K_0 = 0,936 \cdot 10^{-3}$ bei 18° ermittelt wurde. Antimonpentachlorid ist also in Arsentrichlorid eine stärkere Solvosäure als die Flußsäure in Wasser.

Die Dissoziationskonstante des *Pyridins* in Arsentrichlorid ist um mehr als eine Größenordnung geringer als die des Antimonpentachlorids. Während letzteres als Solvosäure fungiert, ist das Verhalten des Pyridins noch nicht beschrieben worden. Pyridin bildet nach *Shirey*¹³ beim Übergießen mit Arsentrichlorid die Verbindung $\text{AsCl}_3 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Die von *Walden*¹⁴ vermutete Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{AsCl}_3$ wird durch Zugabe von Arsentrichlorid zu einer Lösung von Pyridin in Petroläther¹⁵ oder Chlorbenzol¹⁶ erhalten. Auch in der Dampfphase vereinigen sich Pyridin und Arsentrichlorid unter Bildung dichter weißer Nebel, die als Gemisch der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{AsCl}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2 \text{AsCl}_3$ beschrieben worden sind¹⁷.

Entfernt man aus der Lösung von Pyridin in Arsentrichlorid das Solvens im Vakuum, so bleibt ein weißer Rückstand zurück, dessen

¹³ W. B. Shirey, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1720 (1930).

¹⁴ P. Walden, Z. physik. Chem. **43**, 445 (1903).

¹⁵ O. Dufert und Z. A. Melinski, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 788 (1926).

¹⁶ S. Gibson, J. B. A. Johnson und D. C. Vining, J. Chem. Soc. London **1930**, 1710.

¹⁷ E. Montignie, Bull. soc. chim. France (2) **5**, 1365 (1935).

Zusammensetzung zwischen $C_5H_5N \cdot 1,6 AsCl_3$ und $C_5H_5N \cdot 1,8 AsCl_3$ schwankt. Beim Erwärmen über 50° erfolgt weitere Abgabe von Arsenrichlorid, bis die Zusammensetzung $C_5H_5N \cdot AsCl_3$ erreicht wird. Die

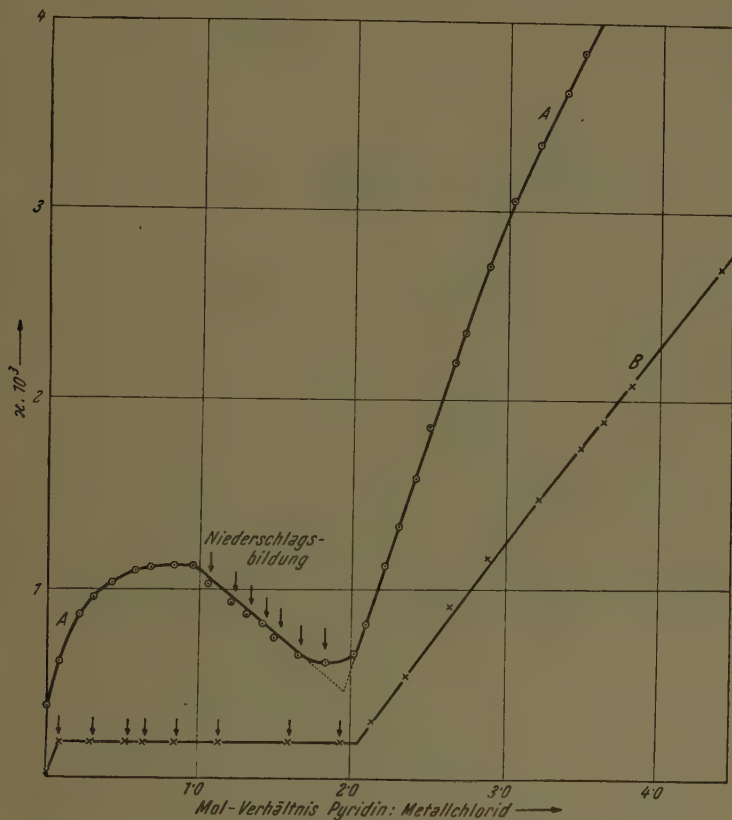


Abb. 2. Leitfähigkeitstitrationen in Arsenrichlorid bei 18° :

Kurve A: Vorgelegt 1,62 g VCl_4 in 32 g $AsCl_3$.

Titriert mit Pyridin.

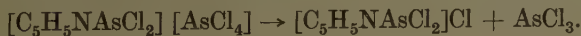
Kurve B: Vorgelegt 0,849 g $SnCl_4$ in 32 g $AsCl_3$.

Titriert mit Pyridin.

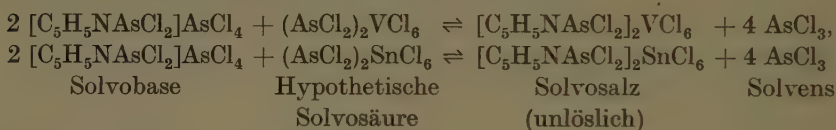
elektrolytische Dissoziation des Pyridins dürfte daher in Arsenrichlorid folgendermaßen vor sich gehen:



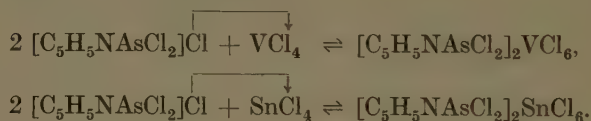
Wie Tetraalkylammoniumtetrachloroarsenit ist auch diese Verbindung thermisch wenig beständig und geht unter Abgabe von Arsenrichlorid in das entsprechende Chlorid über:



Demnach verhält sich Pyridin in Arsentrichlorid als Solvobase, und zwar als eine etwa 3mal stärkere als Ammoniak in Wasser, da dessen Dissoziationskonstante $1,79 \cdot 10^{-5}$ bei 25° beträgt. Sowohl die solvobasische Funktion des Pyridins als auch die Existenz des Pyridin-dichloroarsenium-Ions ergeben sich aus dem Reaktionsvermögen der Pyridinlösungen mit Solvosäuren des Solvosystems Arsentrichlorid, z. B. mit Zinn-IV-chlorid oder Vanadin-IV-chlorid (Abb. 2). In beiden Fällen entstehen unlösliche Reaktionsprodukte der Zusammensetzungen Pyridin : Arsentrichlorid : Metallchlorid = 2 : 2 : 1. Je Mol Pyridin bleibt also 1 Mol Arsentrichlorid im Reaktionsprodukt enthalten, so daß die Umsetzungen folgendermaßen formulierbar sind:



oder in Termen der Chloridotropie:



Herrn Prof. A. Klemenc danke ich für die Förderung der Untersuchung und Herrn Prof. L. Ebert für die Diskussion der Ergebnisse.

Über den Methoxylgehalt des Fichtenholzes*¹.

Von

A. Wacek, F. Zeisler und P. Rieglmayer.

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie
und Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 22. März 1954.)

Ungefähr 85% des nach *Vieböck-Schwappach* bestimmten Holzmethoxyls werden im Lignin wiedergefunden, die Art der fehlenden 15% ist nicht sicher bekannt. Es wird untersucht, wie sich dieser Methoxylfehlbetrag bei verschiedenen Behandlungen des Holzes ändert. Schließlich wird der Anteil des Methoxyls bestimmt, der bei verschiedenen Operationen als Methanol abgespalten wird. Durch Vergleich mit Modellsubstanzen wird die Resistenz verschiedenartiger Methoxylgruppen gegen saure und alkalische Einwirkung festgestellt. Das bei Ligninbestimmungen mit Schwefelsäure nicht im Säurelignin vorhandene Methoxyl wird zu zirka 75% (0,6% des Holzes) als Methanol im Hydrolysat wiedergefunden, 25% (0,2% des Holzes) können nach den Untersuchungen von *G. Gran* bei der Bestimmung nach *Zeisel* durch Kohlehydrate vorgetauscht werden, so daß damit das gesamte Holzmethoxyl erfaßt sein dürfte.

Von dem als Methanol wiedergefundenen Methoxyl werden ungefähr $\frac{2}{3}$ (0,35% des Holzes) unter Bedingungen abgespalten, unter denen sonst aliphatische Methyläther gespalten werden, $\frac{1}{3}$ (0,2% des Holzes) nur unter sehr energischen, sonst bei aromatischen Methyläthern beobachteten Umständen.

Von dem im Holz vorhandenen Methoxyl wird im Ligninteil, wie er nach verschiedenen Verfahren isoliert wird, zwar der größte Teil (rund 85%), aber nicht alles wiedergefunden. Einerseits wird offenbar bei der Isolierung des Lignins Methoxyl abgespalten, anderseits wurden

* Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert* zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Über einen Teil der Ergebnisse wurde am XIII. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie in Stockholm am 29. Juli und an der Freien Universität in Berlin am 20. November 1953 vorgetragen.

bekanntlich bei Hydrolyse von Kohlehydratanteilen des Holzes geringe Mengen methylierter Uronsäuren nachgewiesen. Auch in verschiedenen Holzellulosen ist Methoxyl enthalten, das im allgemeinen als direkt an Kohlehydrate gebunden angenommen wird.

So hat *E. Hägglund*^{1a} schon vor mehr als 20 Jahren in technisch hergestellten Hydrolysatzuckern aus Fichtenholz Methoxyl gefunden, das auch bei sorgfältiger Reinigung des Zuckers in diesem verblieb und einer echt gelösten Substanz angehörte. Es war durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren in der Hitze, wobei sich ein brauner Körper abschied, abspaltbar, teilweise auch durch Vergärung. Eine Abtrennung der methoxylhaltigen Substanz und eine Entscheidung, ob sie den Lignin-substanzen oder den Zuckern zuzurechnen ist, war nicht möglich.

In einer nach einem etwas abgeänderten Chlorierungsverfahren nach *G. Ritter* und *E. Kurth*² hergestellten Holzellulose fanden *E. Hägglund* und *O. Sandelin*³ 0,8% Methoxyl, bzw. auf Holz gerechnet 0,56%, das sind rund 12% des Holzmethoxyls. Die Holzellulose gab mit Phloroglucin-Salzsäure keine Rotfärbung und löste sich in 64%iger Schwefelsäure farblos auf, so daß sie als ligninfrei angenommen wurde, um so mehr, als auch die durch Chlorierung und Extraktion bewirkte prozentuale Gewichtsabnahme des Holzes dem durch Salzsäure bestimmten Lignin-gehalt gut entsprach, ihn sogar etwas übertraf.

Nach Entwicklung der sehr schonenden Methode zur Herstellung von Holzellulose mit angesäuerter Natriumchloritlösung haben *G. Jayme* und *F. Finck*⁴ neuerlich eine möglichst genaue Analyse des Fichtenholzes durchgeführt und fanden in der Holzellulose, die nur mehr ganz geringe Mengen Lignin enthielt, auf Holz gerechnet 1,24% Methoxyl, das sind 17% des gesamten Holzmethoxyls. Die Autoren betonen besonders, daß anoxydiertes Lignin, selbst wenn es in hohem Prozentsatz (bis 20%) vorhanden ist, die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion nicht mehr gibt. Ein Ausbleiben einer Farbreaktion, besonders da andere noch früher versagen, ist somit kein Beweis, daß eine Substanz ligninfrei ist.

*K. Freudenberg*⁵ und ebenso *W. Lautsch* und *G. Piazzolo*⁶ nehmen an, daß rund 10% des Holzmethoxyls nicht dem Lignin angehören.

Ein Teil des Holzmethoxyls ist nicht allzu schwer abspaltbar, worüber Angaben bei amerikanischen Hölzern von *G. Ritter* und *L. Fleck*⁷ sowie

^{1a} Biochem. Z. 206, 245 (1929).

² Ind. Eng. Chem. 25, 1250 (1933).

³ Papierfabrikant 32, 253 (1934). — Weitere Angaben siehe *E. Hägglund*, Chemistry of Wood, S. 331. New York: Academic Press Inc. 1951.

⁴ Cellulosechem. 22, 102 (1944).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 754 (1940). — *K. Freudenberg*, *W. Lautsch* und *G. Piazzolo*, Cellulosechem. 22, 97 (1944).

⁶ Cellulosechem. 22, 48 (1944).

⁷ Ind. Eng. Chem. 14, 1050 (1922).

*G. Ritter*⁸ vorliegen. Für Fichtenholz und Buchenholz hat erstmalig *K. Storch*⁹ auch quantitative Bestimmungen darüber durchgeführt, wieviel Methoxyl unter den Bedingungen der Ligninbestimmungen nach *Klason* als Methylalkohol abgespalten wird. Er fand bei Fichtenholz nur etwa 5%, bei Buchenholz 9% des Holzmethoxyls als Methylalkohol in Lösung. Da im Fichtenlignin 84% des Holzmethoxyls gefunden wurden, müßten noch 11% (das wären rund 0,5 bis 0,6% auf Holz gerechnet) in löslichen methoxylierten Anteilen vorliegen.

Ein eindeutiger Beweis für das Vorhandensein von Methoxyl in Kohlehydraten wäre die Isolierung eines methoxylierten Zuckers, die man allerdings bei den sehr energischen Bedingungen der Säureligninbestimmungen nur erwarten könnte, wenn das Methoxyl in fester Bindung vorliegt.

*M. O'Dwyer*¹⁰ gelang schon vor längerer Zeit durch fraktionierte alkalische Extraktion und Hydrolyse mit Takadiastase aus dem Holz englischer Eiche die Abtrennung methoxylierter Komplexe, die aus etlichen Xylosen und einer methoxylierten Hexuronsäure bestanden. Die kleinsten Komplexe bestanden aus 11 Xylosen und einer Methylhexuronsäure. Das Vorhandensein solcher Komplexe auch in anderen Hölzern wurde von *C. B. Purves*¹¹ bestätigt, der auch die Art der Verknüpfung der Bausteine und die Stelle der Verätherung feststellte.

J. K. N. Jones und *L. E. Wise*¹² haben im Pappelholz und in jüngster Zeit *M. Stewart* und *D. H. Foster*¹³ in der Hemizellulose von *Eucalyptus regnans* ebenfalls größere Komplexe von Xylanen mit 4-O-Methylglucuronsäure gefunden.

Wenn damit auch das Vorhandensein von Methoxyl in Uronsäuren nachgewiesen ist, so kann der bisher gefundene Anteil nur einen sehr kleinen Teil des Holzmethoxyls ausmachen, da von den großen, nur eine Methoxylgruppe tragenden Komplexen selbst nur einige Prozent in der Holzsubstanz vorhanden sind.

Dem Aufschlußverfahren mit Chlorit schrieb man lange Zeit eine streng spezifische Wirkung zu, da besonders bei Modellversuchen mit Kohlehydraten diese praktisch nicht angegriffen wurden. Aber schon *G. Jayme*¹⁴ stellte fest, daß der Chloritaufschluß des Holzes nicht bis zur völligen Entfernung des Lignins getrieben werden darf, da sonst Kohlehydrate in Mitleidenschaft gezogen werden, ein Befund, der dann

⁸ Ind. Eng. Chem. 15, 1246 (1923).

⁹ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2367 (1935).

¹⁰ Biochemic. J. 33, 713 (1939).

¹¹ Privatmitteilung.

¹² J. Chem. Soc. London 1952, 2750, 3389.

¹³ Australian J. Chem. 6, 431 (1953).

¹⁴ Cellulosechem. 20, 43 (1942).

von *L. E. Wise*, *M. Murphy* und *A. D'Addieco*¹⁵ voll bestätigt wurde. Bei Belassung eines kleinen Restgehaltes an Lignin, den *G. Jayme* und *G. Hanke*¹⁶ dann gesondert bestimmten und rechnerisch eliminierten, gelangten diese zu dem „theoretischen“ Gehalt an Holozellulose (100 — Lignin nach *Halse*). Sie^{16, 4} fanden jedoch auch in den Aufschlußlaugen gelöste Kohlehydrate, die sie als „Überschußzucker“ bezeichnen und als Teile eines Lignin-Kohlehydrat-Komplexes betrachten.

Schließlich stellte aber *W. J. Bublitz*¹⁷ bei größeren Ansätzen fest, daß in den Mutterlaugen von Chlorit-Holozellulosen, in denen sogar noch bis zu 6% *Klason*-Lignin belassen worden war, ebenfalls schon beträchtliche Mengen Kohlehydrate gelöst sind. Die Anschauung, mittels des Chloritaufschlusses sei eine saubere quantitative Trennung Kohlehydrate-Lignin durchführbar, muß also verlassen werden.

Andererseits haben *A. v. Wacek* und *D. Schroth*¹⁸ nachgewiesen, daß in einer nach der Chloritmethode gewonnenen Holozellulose, die nur mehr 2% Lignin (nach *Halse*), aber noch beträchtliche Mengen Methoxyl enthielt, nahezu der gesamte methoxylierte Anteil mit den Hemizellulosen in Lauge in Lösung geht, nach üblicher Fällung der Hemizellulosen aber in Lösung bleibt und gesondert gefällt werden kann. Die methoxylierte Substanz, eine Säure, erwies sich zweifellos als Ligninkörper und konnte sowohl aus einem Tropenholz als auch aus Fichtenholz gewonnen werden. Sie entsprach in ihren Eigenschaften weitgehend Ligninkörpern, wie sie *J. S. Barton*¹⁹ aus Chloritmutterlaugen isolierte.

In der Chlorit-Holozellulose ist also ein wesentlich größerer Ligningehalt vorhanden (bei Fichtenholz rund 5,5% auf Holz berechnet) als nach *Halse* bestimmt wird. Somit wäre auch ein „Überschußlignin“ vorhanden^{18b}.

Nach Feststellung der unerwartet großen Löslichkeit von Kohlehydratanteilen in den Chloritlaugen klärt sich dieser Widerspruch wohl zum großen Teil dadurch auf, daß sich diese beiden „Überschuß“anteile kompensieren, das heißt, daß offenbar ebensoviel Kohlehydrate in Lösung gehen als säurelösliches „Lignin“ in der Holozellulose zurückbleibt.

Der mit dem löslichen Ligninanteil der Chloritholozellulose nach Fällung der Hemizellulose in den Mutterlaugen verbleibende Methoxylanteil entspricht mengenmäßig dem auch bei der Säureligninbestimmung nicht im Lignin wiederzufindenden Methoxyl. Da auch die UV-Absorptionskurven von sauren Hydrolysatlösungen des Holzes den bekannten

¹⁵ Paper Trade J. 122, 35 (1946).

¹⁶ Cellulosechem. 21, 128 (1943).

¹⁷ Tappi 34, 427 (1951).

¹⁸ a) Das Papier 4, 410 (1950); b) Holz, Roh- u. Werkstoff 9, 7 (1951).

¹⁹ Tappi 33, 496 (1950).

Ligninkurven entsprachen, vermuteten *Wacek* und *Schroth*, daß es sich in beiden Fällen um den gleichen, sich vom übrigen Lignin jedoch verschieden verhaltenden Ligninanteil handeln könnte, den sie in Anlehnung an die von *G. Jayme* vorgeschlagene Bezeichnungsweise mit „Proto-lignin I“ benannten.

Es würde also dann ein großer oder der größte Teil des nach der Säureligninbestimmung noch fehlenden Holzmethoxyls einem Ligninanteil angehören, der bei dieser Bestimmung in Lösung bleibt.

Bei Buchenholz hat *O. Müller*²⁰ ausführliche Untersuchungen über Methoxylverteilung und die durch Chloritaufschluß gewonnene Holzzellulose angestellt. Auch bei diesem Holz verbleiben Ligninfragmente in der Holzzellulose.

Daß gewisse Ligninanteile in starken Säuren löslich sein können, ist lange bekannt. So haben *E. Hägglund* und *C. Björkmann*²¹ schon vor 30 Jahren festgestellt, daß mit hochkonzentrierter Salzsäure große Anteile Lignin gelöst werden können, ebenso durch abwechselnde Behandlung mit konzentrierten und verdünnten Säuren. *Hägglund* deutete diese Erscheinung so, daß Ligninkohlehydratkomplexe vorerst in Lösung gehen und erst sekundär hydrolysiert werden. Die gleiche Erklärung wäre bei den Versuchen von *R. S. Hilpert*²² möglich. Dieser findet auch eine Löslichkeit gewisser Lignine in 72%iger Schwefelsäure bei — 10°, also der Schwefelsäurekonzentration, die bei der *Klason*-Ligninbestimmung angewendet wird.

Auch mit Wasser gehen bei höherer Temperatur beträchtliche methoxylhaltige Holzanteile in Lösung. Aus den Lösungen läßt sich durch Druckerhitzung oder mit Säuren Lignin fällen. *F. Schütz* und *P. Sarten*²³, die hierüber ausführlich berichten, schließen daraus auf eine sekundäre „Bildung“ des aromatischen Lignins aus Kohlehydraten. *K. Kratzl*²⁴ konnte aus schonend gewonnenen, von ihm „wasserlösliches Holz“ genannten Extrakten durch Abbau Vanillin, auf den Säureligningehalt berechnet in gleicher Menge wie aus Holz, gewinnen. Daraus und aus den UV-Spektren der Lösung ist zu schließen, daß die Aromaten in den wäßrigen Lösungen schon vorliegen.

Auch *F. E. Brauns*²⁵ vertritt auf Grund von UV-Untersuchungen an kolloidalem Holz die Ansicht, daß das Lignin darin tatsächlich schon

²⁰ *Ann. Chem.* 558, 161 (1947).

²¹ *Biochem. Z.* 147, 74 (1924).

²² *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68, 16, 380 (1935). — *E. Hägglund*, *Holzchemie*, S. 171. Leipzig: Akad. Verlagsges. m. b. H. 1939.

²³ *Cellulosechem.* 21, 35, besonders 43 (1943); 22, 1 (1944).

²⁴ *Intern. Holzmarkt* 41; *Mitt. d. Österr. Ges. f. Holzforschung* 2, 135 (1950).

²⁵ *Das Papier* 7, 446 (1953).

als solches vorhanden ist und nicht erst sekundär bei der Isolierung aus Kohlehydraten gebildet wird.

Man kann also ersehen, daß auch vom Säurelignin noch Anteile in konzentrierten Säuren löslich sein können.

Die Frage nach der Natur des bei Hydrolysen in Lösung verbleibenden Methoxyls betrifft nun einerseits die analytische Bestimmung und die Definition des Lignins, anderseits auch das Problem der chemischen Bindung Lignin-Kohlehydrate und des Vorhandenseins methylierter Kohlehydrate.

Es wurde oft beobachtet, daß die Ligninbestimmung mit 72%iger Schwefelsäure, die bei Fichtenholz unter strenger Einhaltung bestimmter Bedingungen reproduzierbare Werte liefert, wahrscheinlich nicht den wahren Ligningehalt angibt und insbesondere bei Laubhölzern ganz versagen kann. Bei den letzteren müssen verschiedene Vorbehandlungen des Holzes vorgenommen werden, deren Durchführungsart den „Ligningehalt“ stark beeinflussen. Sehr ausführliche und mühevollen Untersuchungen liegen hier besonders von *W. E. Cohen*²⁶ an verschiedenen australischen Hölzern vor. *W. E. Cohen* und *E. Harris*²⁷, auch *A. Norman* und *S. Jenkins*²⁸ sowie *W. G. Campbell* und *K. Bamford*²⁹ stellten fest, daß eine Vorhydrolyse mit 5%iger Schwefelsäure bei verschiedenen verholzten Substanzen manchmal die Ligninausbeute vermindert, manchmal steigert. Es soll hier nicht näher auf die vielen Versuche eingegangen werden, durch Modifikation der Bestimmungsmethoden mit starken Mineralsäuren zu einem einwandfreien Verfahren zu gelangen. Eine kritische Studie zum Vergleich verschiedener Methoden bringen *Th. Brynmor* und *A. Armstrong*³⁰.

K. Freudenberg und *Th. Ploetz*³¹ haben die Bestimmungsmethoden mit konzentrierter Schwefelsäure einer systematischen Untersuchung unterzogen, indem sie die Konzentration der Säure von 4 zu 4%, von 62% an steigerten. Bei Fichtenholz erhielten sie bei bestimmter Konzentration (75%) ein Minimum an Ligninausbeute mit maximalem Methoxylgehalt, und definierten diesen Anteil als Lignin. Bei Lindenholz war ein konstanter Anstieg der Ligninausbeute feststellbar, so daß sie hier nur die Ausbeute mit dem höchsten Methoxylgehalt als „Lignin“ bezeichneten.

Fichtenborke verhält sich, wenn sie nicht mit Wasser extrahiert wurde, ähnlich wie ein Laubholz³²; unter den wasserlöslichen Stoffen

²⁶ Council f. Scient. a. Ind. Research, Australia, Pamphlet Nr. 51 u. 62.

²⁷ Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 9, 234 (1937).

²⁸ Nature 131, 729 (1933).

²⁹ Biochemic. J. 30, 419 (1936).

³⁰ J. Agric. Sci. 39, 335 (1949).

³¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 754 (1940).

³² Holz als Roh- u. Werkstoff 4, 21 (1941).

sind also offenbar Substanzen enthalten, die bei der Säureligninbestimmung mit ausfallen und das Resultat verfälschen. Bei etlichen Laubhölzern¹⁸ führt dies dazu, daß ohne vorherige Entgummierung Säureligninbestimmungen vollkommen unbrauchbar werden.

In verschiedenen Vorschriften zur Ligninbestimmung wird daher Extraktion mit Wasser³³ oder bei Harthölzern, besonders bei australischen Eucalyptusarten, mit verdünnter Natronlauge³⁴ vorgenommen. Beide Arten der Extraktion sind aber nach den früher erwähnten Befunden nicht harmlos, da dabei Ligninkörper in Lösung gehen.

Eine Feststellung der Natur des bei saurer Hydrolyse nicht im Säurelignin auffindbaren Methoxyls könnte hier Klärung bringen.

Der Befund von *Wacek* und *Schroth*, daß nach Chloritaufschluß in der Holozellulose ein beträchtlicher Ligninanteil, der, weil großteils in konzentrierter Säure löslich, sich nicht als Säurelignin bestimmen läßt, zurückbleibt, wurde mittlerweile von *J. R. C. McDonald* und *W. G. Campbell*³⁵ bestätigt. Die Löslichkeit kann hier aber durch die oxydative Behandlung verursacht sein. *W. E. Cohen*, *D. H. Foster* und *G. Schwerin*³⁶, die diese Frage bei *Eucalyptus regnans* untersuchten, sind ebenfalls der Meinung, daß die Ligninbestimmung nach *Klason* bei Chloritholozellulose von zweifelhaftem Wert ist.

*L. Paloheimo*³⁷ hat schon vor vielen Jahren festgestellt, daß man bei den Bedingungen der Ligninbestimmung besonders bei Gräsern säurelösliche Lignine erhält. Er nennt sie „hydrolysierbare Lignine“. Die Löslichkeit hat er durch unterschiedliche Molekelgröße zu deuten versucht. Auch er hält die „Gesamtligininbestimmungen“ für unsicher.

In konzentrierten Säuren zuerst in Lösung gehendes Lignin fällt nach einiger Zeit oder bei Verdünnung mit Wasser bzw. Kochen der verdünnten Lösung wieder aus, worauf schon *E. Hægglund*³⁸ hinwies. Bei den genormten Bestimmungsmethoden ist daher auch diese Kochung nach der Verdünnung üblich.

Später haben *Migita* und *I. Kawamura*³⁹ eine Ligninfraktion festgestellt, die auch aus verdünnter Lösung nicht ausfällt und die sie durch

³³ Vgl. z. B. *G. J. Ritter*, *R. Seborg* und *R. Mitchell*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 4, 202 (1932).

³⁴ Council f. Scient. a. Ind. Research, Australia, Division of Forest Products, Sub-Projekt C 1—2 u. April 1945.

³⁵ *J. Chem. Soc. London* 1952, 2644, 3180. — *J. R. C. McDonald*, ebenda 1952, 3183.

³⁶ Privatmitteilung von *W. E. Cohen*.

³⁷ *Teknillinen Aikakanslehti* 9, 402 (1927), zitiert nach *Cellulosechem.* 9, 35 (1928).

³⁸ *Papierfabrikant* 23, 406 (1925).

³⁹ *J. Agroc. Chem. Soc. Japan* 20, 348, 507 (1944), zitiert nach einer Privatmitteilung von *W. E. Cohen*.

Butanolextraktion zu isolieren versuchten, ohne einen wirklich befriedigenden Erfolg zu erzielen. Eine ähnliche Fraktion haben in allerletzter Zeit bei Jute auch *W. G. McMillan*, *A. B. Sen Gupta* und *A. Roy*⁴⁰ erhalten.

Wacek und *Schroth* hatten schon versucht, den methoxylhaltigen Körper aus den Hydrolysaten einer *Klason*-Ligninbestimmung auf ähnliche Art zu gewinnen wie das „Protolignin I“. Da nur sehr wenig Substanz neben vielen Zuckern und einem sehr großen Überschuß an Schwefelsäure in den Lösungen vorhanden ist, stößt die Abtrennung auf Schwierigkeiten. Einmal gelang die Fällung eines Körpers, dessen Methoxylgehalt auf ungefähr 10% angereichert war, der sich auch ligninartig verhielt. Die Menge war aber viel zu gering, um Abbauprodukte durchzuführen zu können. Eine Reihe von Hydrolysatlaugen, die mit Bariumcarbonat neutralisiert worden waren, wurden auf ihre UV-Absorption untersucht, ohne ein klares Ergebnis zu zeigen. Das für Aromaten charakteristische Maximum war manchmal mehr, manchmal weniger ausgeprägt, die durch Abbauprodukte der Zucker auftretenden Überlagerungen trübten aber das Bild außerordentlich.

*Th. Ploetz*⁴¹ stellte eine erstaunliche Unterschiedlichkeit der Kohlehydrate des Holzes in bezug auf Hydrolysierbarkeit durch Säuren nur wenig verschiedener Konzentration fest, die wir voll bestätigen können. Es sind deshalb vielleicht ganz geringe, nicht leicht auffindbare Unterschiede bei der experimentellen Durchführung der Hydrolyse schon für den Abbaugrad der Zucker bzw. eines Lignin-Kohlehydratkomplexes oder für die Bildung eines „Sekundärlignins“ im Sinne von *A. W. Sohn* und *P. O. Lessel*⁴² maßgebend. *A. W. Sohn*⁴³ hat auch die UV-Absorptionskurve von durch Säurebehandlung erhaltenen Zuckerumwandlungsprodukten untersucht und weist auf ähnliche Befunde von *E. Jonas* hin, wonach solche Kurven ähnlich wie Ligninkurven verlaufen können, so daß bei Vorliegen beider Substanzen eine klare Entscheidung nicht getroffen werden kann.

Vor kurzem haben auch *H. Richtzenhain* und *E. Dryselius*⁴⁴ verschiedene Kohlehydrate unter den zur Ligninbestimmung üblichen Hydrolysenbedingungen mit Schwefelsäure behandelt und festgestellt, daß nach Kochung des verdünnten sauren Hydrolysats sich ein Extinktionsmaximum im gleichen Bereich wie das Maximum von Ligninsubstanzen bildet.

⁴⁰ J. Textile Inst. 43 T, 103 (1952), zitiert nach Das Papier 6, L, 81 (1952).

⁴¹ Mitt. d. dtsh. Ges. f. Holzforschung 35, 16 (1944); Papierfabrikant 41, 17 (1943); Cellulosechem. 21, 14 (1943).

⁴² Das Papier 3, 109 (1949).

⁴³ Das Papier 4, 383 (1950).

⁴⁴ Svensk Papperst. 1953, Nr. 9.

Die Extinktion (bei zirka 280 m μ) steigt sowohl bei Kohlehydraten wie bei Fichtenholzhydrolysaten in den ersten Stunden ziemlich genau proportional der Kochdauer. In nicht gekochten Hydrolysaten ließe das Maximum höchstens auf ganz kleine Mengen gelöster Ligninsubstanzen schließen.

Schließlich versuchten wir einen oxydativen Abbau der gesamten, in den Hydrolysatlauge vorhandenen Substanz mit Alkali-Nitrobenzol nach *Freudenberg* durchzuführen. Auch hier waren die Resultate nicht eindeutig. Obwohl bei etlichen Versuchen intensiver Vanillingeruch auftrat, war eine Fällung nur in Spuren möglich.

Aus all diesen Gründen unternahmen wir eine neuerliche Untersuchung über die Natur des im Säurelignin nicht auffindbaren Methoxyls und versuchten eine möglichst genaue Bilanz über dessen Verbleib bei den verschiedenen Operationen der Ligninbestimmung aufzustellen.

Methoxylfehlbetrag bei „Lignin“-bestimmungen von Fichtenholz mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

Führt man nach der Arbeitsweise von *K. Freudenberg* und *Th. Ploetz*³¹ Ligninbestimmungen bei stufenweise ansteigender Schwefelsäurekonzentration durch und bestimmt das im Rückstand („Lignin“) noch vorhandene Methoxyl, so ergibt sich gegenüber dem ursprünglichen Holzmethoxyl ein Methoxylverlust wechselnder Größe. Der im Hydrolysenrückstand nicht mehr auffindbare Methoxylanteil (immer auf 100 ursprüngliches Holz gerechnet) beträgt bei niedrigeren Konzentrationen (bis rund 61%) der Schwefelsäure 0,4%. Bei einer Säurekonzentration zwischen 60 und 61% tritt erst bei sehr langer Einwirkungszeit (120 Stdn.) der letzte der von *Th. Ploetz*⁴¹ beobachteten, auffallend scharf begrenzten Hydrolysen Schritte ein, der zu einem totalen Zusammenbruch des Kohlehydratanteiles führt. Bei der bei Ligninbestimmungen nach *Klason* üblichen Einwirkungszeit der Schwefelsäure bei Zimmertemperatur von 48 Stdn. erfolgt dieser Zusammenbruch bei einer minimal höheren Konzentration, nämlich zwischen 61 und 62% (Tabelle 1). Gleichzeitig steigt in diesem Bereich der Methoxylfehlbetrag sprunghaft auf 0,7% an, um dann zwischen 64 und 74% bei gleichbleibender Ausbeute an Holzurückstand („Lignin“) konstant bei 0,8% zu bleiben. Bei noch höherer Säurekonzentration tritt dann unter Zunahme des Hydrolysenrückstandes starker Methoxylverlust ein.

Trotz Konstanz von Ausbeute und Methoxylgehalt vertieft sich aber auch in dem Bereich von 64- bis 74%iger Schwefelsäure der Farbton des Lignins von lichtbraun bis nahezu schwarz.

Tabelle 1.

Ausgangsmaterial: Mit Alkohol-Benzol (1:1) entharztes Fichtenholzmehl
 $-\text{OCH}_3 = 5,20\%$.

Konzentration der H_2SO_4 ($\pm 0,1\%$)	Mittelwerte aus 2 bis 4 Bestimmungen			
	Holz- bzw. Lignin- rückstand in % ($\pm 0,1\%$)	Methoxyl vom Rückstand in % ($\pm 0,07\%$)	Methoxyl vom Rückstand auf 100 g Holz gerechnet	Methoxylverlust in g
1	2	3	4	5
52%	69,00	6,960	4,802	0,398
60%	62,64	7,639	4,771	0,429
61%	53,53	8,481	4,539	0,461
62%	41,20	11,00	4,491	0,709
63%	31,52	14,20	4,476	0,724
64%	27,25	16,13	4,396	0,804
65%	27,30	16,10	4,395	0,805
66%	27,31	16,07	4,387	0,813
68%	27,30	16,07	4,387	0,813
70%	27,44	16,00	4,389	0,811
72%	27,39	16,04	4,393	0,807
74%	28,70	15,30	4,391	0,809
75%	30,00	14,43	4,329	0,871
76%	31,60	13,50	4,266	0,934
78%	34,80	12,00	4,176	1,024
80%	35,10	11,70	4,107	1,093

Alkalische Behandlung von Fichtenholz.

Es wurde nun untersucht, ob das nach verschieden energischer Vorbehandlung im entgummierten Holz verbleibende Methoxyl bei der Ligninbestimmung nach *Klason* im Lignin ebenfalls nur teilweise wiedergefunden wird oder ob dann keine Verluste mehr auftreten. Falls das ungeklärte Methoxyl an alkalilösliche Hemizelluloseanteile gebunden ist oder alkalisch verseift wird, müßte man erwarten, daß nach Entfernung dieser Anteile das gesamte Restmethoxyl im isolierten Schwefelsäure-Lignin enthalten sei. Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, enthält aber das Lignin auch bei alkalisch extrahierten Holzproben, obwohl bei dieser Behandlung schon ein bedeutender Anteil des Methoxyls entfernt wird, wesentlich weniger.

Bei Entgummierung mit 5%iger Lauge gingen von entharztem Fichtenholz mit 5,2% Methoxyl 8,11% in Lösung. Der Rückstand (91,89%) hatte 5,47% Methoxyl und enthielt 29,7% Lignin (nach *Klason*) mit einem Methoxylgehalt von 15,62%. Auf 100 g nicht entgummiertes Holz gerechnet sind dies 5,026 g Methoxyl im Holz und 4,258 g im Lignin (27,11 g). Der Methoxylverlust durch die Entgummierung betrug also bei dieser Charge rund 0,2 g. Die im Lignin nicht wiedergefundene Methoxylmenge betrug 0,768 g und ist gleich groß wie bei unbehandeltem

Art der Behandlung des Holzes	Holzrückstand in %	im Rückstand				auf 100 g Ausgangsholz umgerechnet			Methoxylverlust in g auf A ber.	
		% —OCH ₃		% Lignin		g —OCH ₃	g Lignin	g —OCH ₃	bei der Behandlung mit Alkali	bei der Ligninbest. (f—h)
		c	d	e	f					
a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	
1 Ausgangsholz (A).....	100	5,273	28,77	15,65	5,273	28,77	4,502	—	0,771	
2 Entgummiert mit 5%iger NaOH.....	91,89	5,470	29,70	15,60	5,026	27,30	4,258	0,247	0,768	
Entgummiertes Holz, weiterbehandelt mit:										
3a 24%iger KOH unter N ₂ , 24 Stdn. bei Zimmer-temp.	85,45	5,360	29,22	15,60	4,580	24,97	3,894	0,693	0,686	
3b Behandlung von 3a wiederholt	85,33	5,349	29,18	15,59	4,564	24,90	3,880	0,709	0,684	
4a 24%iger KOH im Becherglas, 24 Stdn. bei Zimmer-temp.	86,51	5,374	29,48	15,59	4,649	25,51	3,978	0,624	0,671	
4b Behandlung von 4a wiederholt	86,25	5,350	29,35	15,60	4,615	25,31	3,948	0,658	0,667	
5 24%iger KOH unter N ₂ , 12 Stdn. am Wasserbad	71,62	5,400	29,70	15,99	3,867	21,27	3,401	1,406	0,466	

Tabelle 3.

Art der Behandlung des Holzes	Holzrückstand	Im Rückstand				Auf 100 g Ausgangsholz umgerechnet			Methoxylverlust in g auf A ber.	
		% —OCH ₃		% Lignin		g —OCH ₃	g Lignin	g —OCH ₃ im Lignin	bei der Vorhydrolyse	bei der Ligninbestimmung
		3	4	5	6					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Nr. 1. Ausgangsholz A	100	5,237	27,99	16,00	5,237	27,99	4,476	0	0,761	
Nr. 2. Hydrolyse mit 5%iger H ₂ SO ₄ , 48 Stdn. bei Zimmer-temp.	83,92	5,850	32,57	16,20	4,910	27,33	4,426	0,327	0,484	
Nr. 3. Hydrolyse mit 5%iger H ₂ SO ₄ , 12 Stdn. bei 100°	69,52	6,495	35,61	16,95	4,529	25,10	4,254	0,708	0,275	
Nr. 4. a) Hydrolyse bei Zimmer-temp. (2): b) Hydrolyse mit 5%iger H ₂ SO ₄ , 12 Stdn. bei 100°:	67,26	6,518	36,13	16,90	4,386	24,30	4,108	0,851	0,176	

Holz. Auch bei Extraktion mit 24%iger Lauge und selbst mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges wird sie nur wenig kleiner.

Bei einem späteren Ansatz einer anderen Holzprobe betrug der Methoxylverlust bei der Entgummierung 0,4 g. Ebenso war der Methoxylverlust nach der Ligninbestimmung nach *Klason* um 0,2 g kleiner und betrug 0,53 g.

Selbst bei Behandlung mit konzentrierter Lauge bei 100°, wo schon ein tiefgreifender Angriff auf die Holzsubstanz erfolgt, wird immer noch ein beträchtlicher Teil (8,8% des Gesamt-methoxyls) nicht im Säurelignin gefunden.

Übrigens nimmt der Gehalt an *Klason*-Lignin des nach wiederholter alkalischer Behandlung verbleibenden Holzurückstandes prozentual ungefähr im gleichen Maße ab wie dessen Methoxylgehalt, Methoxyl- und Ligningehalt der Holzurückstände schwanken daher nur wenig. Dies spricht dafür, daß Methoxylverluste bei alkalischer Behandlung zum Großteil auf gelöstes Lignin zurückzuführen sind.

Jedenfalls ist aber durch konzentrierte Schwefelsäure in Lösung gehendes oder abspaltbares Methoxyl, das gegen Alkalien sehr resistent ist, im entgummierten Holz noch reichlich vorhanden.

Vorhydrolyse von Fichtenholz mit verdünnter Schwefelsäure.

Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei Ligninbestimmungen von sauer vorhydrolysiertem Holz. Auch hier wird ein Teil des Holzes gelöst und dabei Methoxyl entfernt. Wie *J. K. Jones* und *L. E. Wise*⁴⁵ feststellten, wird die Uronsäurefraktion zum weitaus größten Teil zu Beginn einer Hydrolyse gelöst, somit war zu vermuten, daß auch methylierte Uronsäuren dabei extrahiert werden. Trotzdem wird bei der Ligninbestimmung im Rückstand wieder nicht das gesamte Restmethoxyl im Lignin gefunden. Die Verluste sind allerdings geringer und gehen besonders bei sehr energischer saurer Vorbehandlung auf einen kleinen Betrag zurück.

Bestimmung des als Methylalkohol abgespaltenen Methoxyls.

Der größte Teil des Methoxylfehlbetrages muß, wie schon erwähnt, darauf zurückzuführen sein, daß methoxylierte Substanzen in den Hydrolysaten in Lösung bleiben und Methoxyl als Methylalkohol abgespalten wird. Ein Weg zur quantitativen Isolierung oder Bestimmung sehr kleiner Mengen ersterer in den großen Mengen Hydrolysatslaugen ist bisher nicht gefunden worden, sie sind daher direkt nicht erfaßbar. Bei Methylalkohol hingegen besteht diese Möglichkeit und man hat dadurch

⁴⁵ J. Chem. Soc. London 1952, 2750.

ein wichtiges Hilfsmittel in der Hand, um wenigstens indirekt auf das noch in Lösung befindliche Methoxyl rückzuschließen.

*W. Ender*⁴⁶ hat erstmals versucht, nach einer von *W. M. Fischer* und *A. Schmidt*⁴⁷ entwickelten Methode den Methoxylgehalt des Holzes durch Abspaltung als Methylalkohol zu erfassen. Das Verfahren beruht auf der momentanen Veresterung auch sehr verdünnter Alkohollösungen mit salpetriger Säure zu den Nitriten und Verseifung dieser Ester in angesäuerter Jodkalilösung, worauf das ausgeschiedene Jod titriert wird. *K. Storch*⁹ hat die Ergebnisse mit einer verbesserten Apparatur überprüft, korrigiert und einen Teil des Methoxyls als Methylalkohol in Hydrolysaten von *Klason*-Ligninbestimmungen gefunden.

*R. Skrabal*⁴⁸ hat dann weitere wesentliche Verfeinerungen an der Methodik vorgenommen und sie für die Bestimmung kleiner Mengen geeignet gemacht.

Eine weitere Verbesserung konnten wir dadurch erzielen, daß wir das Verfahren von der Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases unabhängig machten.

Bei der Testung der Methode konnten wir noch 0,4 mg Methanol (durch Verseifung des kristallisierten *m*-Nitrobenzoesäuremethylesters genau dosiert) in 10 ccm wäßriger Lösung mit ausgezeichneter Genauigkeit bestimmen (z. B. berechnet für $C_8H_7O_4N$ 17,69% CH_3OH ; gefunden bei 8 Analysen 17,69% $\pm 0,1\%$). Die Bestimmung aromatischen Methoxyls durch Spaltung mit konz. Schwefelsäure war uns allerdings auf diesem Wege nicht möglich und wir können daher die diesbezüglichen Angaben von *Ender* und *Storch* nicht bestätigen. Trotz sehr vieler unter allen denkbaren Varianten durchgeführter Versuche erhielten wir hier immer zu tiefe Resultate, obwohl Ester, unter gleichen Bedingungen behandelt, theoretische Werte ergaben. Der Grund muß also in der Ätherspaltung selbst liegen⁴⁹. Für die Bestimmung des Gesamtmethoxyls des Holzes und eine Kontrolle, ob bei den Methoden mit Jodwasserstoffsäure von irgendwelchen Substanzen Methoxyl vorgetäuscht werden kann, ist das Verfahren also leider nicht brauchbar. Hingegen ist es sehr geeignet, durch genaue Bestimmung des Methylalkohols in Hydrolysatlösungen die Resistenz des Holzmethoxyls gegen Abspaltung als Methanol bei verschiedenen Behandlungen festzustellen.

Versuche zur abgestuften Abspaltung verschieden gebundenen Methoxyls wurden von *K. Freudenberg* und *K. Soff*⁵⁰ durchgeführt, wobei glukosidisches Methoxyl, das mit Salzsäure abgespalten wird,

⁴⁶ *Angew. Chem.* **47**, 227, 257 (1934).

⁴⁷ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **57**, 693 (1924); **59**, 679 (1926).

⁴⁸ *Z. analyt. Chem.* **119**, 222 (1940).

⁴⁹ Über die Methodik wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

⁵⁰ *Ann. Chem.* **494**, 68 (1932).

neben ätherischen bestimmt werden konnte. *K. Freudenberg, W. Belz* und *Chr. Niemann*⁵¹ untersuchten auch die Resistenz verschiedener aromatischer und aliphatischer Methyläther sowie von isoliertem Lignin gegen Jodwasserstoffsäure bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen im Methoxylapparat, wobei sich das Ligninmethoxyl qualitativ wie ein aromatisches verhielt.

Wir wollten nun den Einfluß verschiedenster Behandlungen auf das Holzmethoxyl feststellen und dessen Verhalten mit Modellsubstanzen vergleichen. Zu diesem Zwecke untersuchten wir die Einwirkung von Alkali, von Schwefelsäure verschiedener Konzentration, von Schwefelsäure in den einzelnen Phasen der Ligninbestimmung nach *Klason* und von Salzsäure.

Durch verdünnte Natronlauge aus Fichtenholz abgespaltener Methylalkohol.

Die Behandlung des mit Benzol-Alkohol entharzten Fichtenholzes wurde in der zur „Entgummierung“ üblichen Weise vorgenommen. 65 g Holz (5,12% —OCH_3) wurden 4mal je 48 Stdn. bei Zimmertemp. mit 1850 ccm 5%iger Natronlauge stehengelassen. Der Rückstand betrug 91,11% und hatte einen Methoxylgehalt von 5,17%, das sind auf 100 g atro ursprüngliches Holz gerechnet 4,72 g. Durch die Entgummierung sind also 0,4 g Methoxyl entfernt worden. Die einzelnen Entgummierungslaugen wurden jetzt auf Methanolgehalt untersucht und dabei (also g —OCH_3 auf 100 g atro Holz gerechnet) gefunden:

1. Ansatz		0,134 g
2. „		0,021 „
3. „		0,011 „
4. „		0,009 „
Summe		0,175 g

Von den entfernten 0,4 g Methoxyl finden sich also nicht ganz die Hälfte als Methylalkohol in den Laugen, wobei praktisch fast die ganze Menge schon nach zweimaliger Behandlung abgespalten wurde.

Wird das Holz mit 20%iger Lauge bei Siedehitze behandelt, so werden 0,37 g Methanol (als —OCH_3 auf 100 atro Holz gerechnet) in den Mutterlaugen gefunden.

Bei Modellsubstanzen zeigte sich, daß bei 3-Methylglucose unter „Entgummierungs“bedingungen der Methyläther ungefähr zur Hälfte, bei Erhitzung mit konzentrierter Lauge aber quantitativ gespalten wird. Aber auch einige rein aromatische Methyläther geben, selbst bei sehr milder alkalischer Behandlung, etwas Methylalkohol ab, ebenso auch Lignin nach *Klason*. Nur das Methoxyl der Vanillinsäure ist stabil.

⁵¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1560 (1929).

Besonders interessant ist der Vergleich mit dem Dehydrierungs-polymerisat (DHP) *K. Freudenberg*⁵² und dem nativen Lignin von *F. E. Brauns*⁵³. Wir sind Herrn Prof. *Freudenberg* sehr zu Dank verpflichtet, daß er uns von seinem „synthetischen Lignin“ und ebenso Herrn Dr. *Brauns*, daß er uns von seinem nativen Lignin Proben zur Verfügung stellte.

Im DHP liegt ein Produkt vor, das dem natürlichen Lignin sicher sehr nahesteht oder mit ihm identisch ist und bei dem infolge seiner fermentativen Bildung aus Coniferylalkohol aller Erfahrung nach nur aromatische Methoxylgruppen vorhanden sein können. Auch die Stellung der Substituenten, falls diese für die Abspaltung von Methylalkohol von Bedeutung ist, dürfte wohl der Stellung im natürlichen Lignin weitgehend entsprechen.

Das Präparat hatte einen Feuchtigkeitsgehalt von 5,85% (getrocknet bei 105°) und atro einen Methoxylgehalt von 16,57%.

Das native Lignin von *Brauns* verlor bei der Trocknung (105°) 5,8% und hatte atro einen Methoxylgehalt von 15,02%.

Tabelle 4. Alkalische Behandlung einiger Modellsubstanzen.

Behandelte Substanz	Abgespaltenes —OCH ₃ in % der ursprünglichen atro-Substanz	
	5%ige NaOH Zimmertemp.	20%ige NaOH Siedetemp.
1. 3-Methylglucose (15,94% —OCH ₃)	6,67	16,06
2. Vanillinsäure (18,46% —OCH ₃)	0,04	0,09
3. α -Methoxy-propioveratron (41,52% —OCH ₃)	1,12	1,55
4. Lignin nach <i>Klason</i> (15,91% —OCH ₃)	0,17	0,28
5. DHP von <i>Freudenberg</i> (16,57% —OCH ₃)	0,45	1,31
6. Natives Lignin von <i>Brauns</i> (15,02% —OCH ₃)	0,45 (korr.)	0,57 (korr.)

Beide Präparate verwendeten wir für unsere Versuche und Analysen lufttrocken, um bei der unberechenbaren Empfindlichkeit mancher Lignine einer Veränderung durch die Trocknung vorzubeugen. Da im Gegensatz zum DHP das native Lignin bei seiner Gewinnung wiederholt mit Alkohol behandelt wird, konnte bei diesem ein Teil des Feuchtigkeitsgehaltes aus Alkohol bestehen, da bekanntlich manche Ligninpräparate Alkohol äußerst hartnäckig festhalten. Tatsächlich ergab eine Methoxylbestimmung nach *Vieböck-Schwappach* vor und nach der Trocknung einen Methoxylverlust von 0,38% durch die Trocknung. Diesen Betrag

⁵² *K. Freudenberg, H. Reznik, H. Boesenberg und D. Raseneck*, Ber. dtsh. chem. Ges. 85, 641 (1952).

⁵³ *F. E. Brauns und H. F. Lewis*, Paper Trade J. 119, 34 (1944).

brachten wir von den in den Lösungen gefundenen Werten für abgespaltenen Methylalkohol in Abzug und bezeichnen deshalb in den Tabellen die Werte für natives Lignin als korrigiert.

Beide Präparate geben schon bei milder alkalischer Einwirkung Methylalkohol ab. Sie verhalten sich übrigens auch bei anderen Behandlungsweisen (Tabellen 7, 8 und 9) im allgemeinen sehr ähnlich.

Durch Schwefelsäure aus Fichtenholz abspaltbarer Methylalkohol.

Diese Versuche wurden sowohl mit nur entharztem als auch mit entharztem und entgummiertem Holz vorgenommen. Einerseits (A) wurde das Holz den üblichen Bedingungen einer Ligninbestimmung unterworfen. Diese Bedingungen sind im experimentellen Teil genau angegeben. Dann wurde teils *ohne* das Lignin abzufiltrieren, teils *nach* Filtration ein großer Teil (800 ccm) der Hydrolysatlösung abdestilliert und im Destillat der Methylalkohol bestimmt. Andererseits (B) wurde nur bei Zimmertemp. mit der 72%igen Schwefelsäure durch 48 Stdn. behandelt, ohne Verdünnung der Hydrolysatrückstand („Lignin“) in der Kälte abfiltriert und das Hydrolysat für sich untersucht.

In der Tabelle 5 sind zuerst die Mengen Methoxyl angegeben, die sich in den Hydrolysatrückständen („Lignin“) von Gesamtmethoxyl des Holzes, beide bestimmt nach *Vieböck-Schwappach*, nicht wiederfinden.

Tabelle 5. Methoxyl (nach *Vieböck-Schwappach*) im entharzten Fichtenholz, entharzten und entgummierten Fichtenholz und Hydrolysatrückständen.

	—OCH ₃ auf 100 g atro entharztes Holz	
	nicht entgummiert	entgummiert
A. Übliche Ligninbestimmung nach <i>Klason</i> :		
a) im Holz	5,2	4,72
b) im Lignin von a	4,46	4,18
Methoxylfehlbetrag	0,74	0,54
B. Mit 72%iger Schwefelsäure bei Zimmer-temp.:		
c) im Holz	5,2	4,72
d) im Hydrolysatrückstand („Lignin“) von c	4,13	4,19
Methoxylfehlbetrag	1,07	0,53

Nicht entgummiertes Holz:

Zu A b: Lignin	28,07% mit 15,9% —OCH ₃
Zu B d: Hydrolysatrückstand nach Behandlung des Holzes mit 72%iger Schwefelsäure bei Zimmertemp.....	30,5% mit 13,53% —OCH ₃

Entgummiertes Holz (91,11% des entharzten Holzes):

Zu A b: Lignin	30,84% mit 14,86% —OCH ₃
Zu B d: Hydrolysatrückstand nach Behandlung des Holzes mit 72%iger Schwefelsäure bei Zimmertemp.....	32,05% mit 14,35% —OCH ₃

Bei nicht entgummiertem Holz kommen demnach 0,3% des Methoxyls bei der Bestimmung nach *Klason* A erst nach dem Verdünnen der Schwefelsäure und Kochen zum Lignin und waren vorher in Lösung, obwohl die Ligninausbeute hier (28%) wesentlich geringer ist als bei B (30,5%).

Bei entgummiertem Holz ist dieser Unterschied nicht vorhanden. Der Methoxylverlust bei der sauren Hydrolyse ist hier von vornherein kleiner, bleibt aber auch nach der Kochung gleich (0,53%). Die bei der Kochung zusätzlich zum Lignin kommende Methoxylmenge stammt also offenbar aus Substanzen, die bei der alkalischen Entgummierung entfernt wurden.

In den Hydrolysatlösungen während der Ligninbestimmung nach *Klason* schon abgespaltenen und zusätzlich abspaltbarer Methylalkohol.

Wir untersuchten nun, wieviel Methoxyl schon während der üblichen Ligninbestimmung als Methanol abgespalten wird, bzw. wieviel sich bei energischer Weiterhydrolyse der Mutterlaugen noch abspalten läßt. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 6 zu entnehmen. Die in Klammer angeführten Zahlen sind die bei zwei verschiedenen Ansätzen erzielten Resultate und zeigen die Genauigkeit der Reproduzierbarkeit (Tabelle 6, S. 516).

Aus 1 a und b ist zu ersehen, daß nach der bei der Bestimmung üblichen 4stündigen Kochung bei nicht entgummiertem Holz weder aus dem Lignin noch aus Substanzen der Mutterlaugen bei weiterem Erhitzen Methanol abgespalten wird, da auch nach Abtrennung des Lignins und Neutralisation (1 b) derselbe Wert erhalten wird.

Erst wenn man nach Abtrennung des Lignins auf hohe Säurekonzentration einengt und dann noch längere Zeit kocht, wird neuerlich etwas Methylalkohol gefunden, der einer sehr resistenten Methoxylgruppe entstammen muß. Der gesamte Methoxylfehlbetrag wird allerdings auch da nicht erreicht.

Tabelle 6. Verhalten der bei üblicher Ligninbestimmung nach *Klason* erhaltenen Hydrolysatlösungen.

Behandlungsweise der Hydrolysatlösung	Methanol gefunden (als —OCH ₃ , auf 100 g atro ursprüngliches, entharztes Holz berechnet)	
	nicht entgummiert	entgummiert
	Im Hydrolysat vorhandenes „freies Methanol“	
1. a) Aus dem sauren Gesamtansatz (ohne Lignin abzufiltrieren) abdestilliert ...	(0,38; 0,40) 0,39	0,21
b) Lignin abfiltriert, neutralisiert, abdestilliert	(0,40; 0,39) 0,39	0,26
2. Aus einem Gesamtansatz 500 bis 800 ccm abdestilliert (wie bei a), dann Lignin abfiltriert, Hydrolysat auf 50 ccm konzentriert und 1 Std. gekocht, verdünnt und abdestilliert (c) Insgesamt in den Destillaten (a + c):	(0,61; 0,50) 0,55	0,39
Das ungeklärte Methoxyl nach Tabelle 5 betrug	0,74	0,54
Es verbleiben daher ungeklärt	0,19	0,15

Bei verschiedenen Phasen der Ligninbestimmung nach *Klason* abgespaltener Methylalkohol.

Zur Feststellung der in einzelnen Phasen der sauren Hydrolyse abgespaltenen Mengen Methylalkohol wurde nach 48stündigem Stehen mit Schwefelsäure der Hydrolysenrückstand ohne zu erwärmen abfiltriert. Vom Hydrolysat wurden aliquote Teile in der aus der Tabelle ersichtlichen Weise weiterbehandelt. Die in Klammern befindlichen Werte sind Parallelwerte, die aber nicht von aliquoten Teilen erhalten wurden, sondern von zwei gesondert durchgeführten Ansätzen stammen (Tabelle 7).

Man kann aus den Resultaten entnehmen, daß im Holz verschieden fest haftendes Methoxyl vorhanden ist. Neben sehr leicht schon in der Kälte abspaltbarem Methoxyl ist noch durch Erhitzen in neutraler, dann in saurer Lösung hydrolysierbares und schließlich fest gebundenes enthalten, das erst durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure abgesprengt wird. Bei dem nicht entgummierten Holz ist der noch verbleibende Fehlbetrag an Methoxyl verhältnismäßig hoch. Da in diesem Falle in der kalt abfiltrierten Hydrolysatlösung die gelösten Anteile des Holzes, die erst bei Kochen der verdünnten Lösung mit dem Lignin aus-

Tabelle 7. Verhalten der mit 72%iger Schwefelsäure bei Zimmertemp. aus Fichtenholz erhaltenen Hydrolysatlösungen.

Behandlungsweise der Hydrolysatlösungen	Methanol (als % —OCH ₃ auf atro ursprüngliches, entharztes Holz gerechnet)	
	nicht entgummiert	entgummiert
a) verdünnt, neutralisiert, Methanol direkt im Hydrolysat bestimmt Ohne Erhitzen abgespaltenes Methanol.	(0,135; 0,132) 0,13	0,08
b) verdünnt, neutralisiert, Methanol abdestilliert und im Destillat bestimmt = a + bei Erhitzen in neutraler Lsg. abgespaltenes Methanol.....	(0,21; 0,25) 0,23	—
c) verdünnt, sauer 4 Std. gekocht, neutralisiert, Methanol abdestilliert und im Hydrolysat bestimmt = a + bei Erhitzen in saurer Lsg. abgespaltenes Methanol.....	(0,331; 0,334) 0,33	0,12
d) Lsg. unverdünnt gekocht (1 Std.), Methanol abdestilliert und im Destillat bestimmt = a + bei Erhitzen mit konz. Schwefelsäure abgespaltenes Methanol.....	(0,421; 0,40) 0,41	0,33
Das „ungeklärte“ Methoxyl nach Tabelle 5 betrug	1,07	0,53
Es verbleiben daher ungeklärt	0,66	0,20

fallen, noch vorhanden sind, enthalten offenbar diese vorerst löslichen Ligninanteile das schwer hydrolysierbare Methoxyl.

Beim entgummierten Holz werden geringere Mengen Methylalkohol in den Mutterlaugen gefunden. Der ungeklärte Methoxylfehlbetrag ist aber hier durch die alkalische Extraktion der löslichen Ligninanteile auch wesentlich geringer; er beträgt nach Bestimmung des Methanols 0,2%.

O. Müller⁵⁴ hat auch bei Buchenholz Versuche unter verschiedenen Bedingungen (besonders denen bei der Ligninbestimmung) zur Erfassung verschieden resistenten Alkoxylys gemacht und letzteres nach einer kolorimetrischen Methode bestimmt. Er fand in Holozellulosen Methoxylanteile, die offenbar einem Ligninfragment entstammen.

F. E. Brauns⁵⁵ berichtet über verschiedene Bindungsfestigkeit von Methoxyl im Lignin.

Bei dem DHP von Freudenberg findet man bei Behandlung nach b 0,30% beim nativen Lignin von Brauns 0,46% Methanol in den Destillaten.

⁵⁴ Ann. Chem. 558, 170, 169 (1947).

⁵⁵ Angew. Chem. 65, 493 (1953).

Abspaltung von Methylalkohol aus methoxylierten Substanzen unter den Bedingungen der Ligninbestimmung nach *Klason*.

Verschiedene Modellssubstanzen mit aromatischen und aliphatischen Methoxylgruppen wurden mit Schwefelsäure unter den gleichen Bedingungen behandelt wie Holz bei der Ligninbestimmung nach *Klason*. Das Ergebnis ist in Tabelle 8 enthalten.

Tabelle 8. Verschiedene Substanzen 48 Std. mit 72%iger Schwefelsäure bei Zimmertemp. stehen gelassen, auf 5% verdünnt und 4 Std. gekocht.

Substanz	% —OCH ₃	Abgespaltenes Methanol in der Lösung in % —OCH ₃ der ursprünglichen Substanz gerechnet
1. Isoeugenol.....	18,91	1,85; 1,77
2. Vanillinsäure	18,46	5,74; 6,02
3. α -Methoxypropioveratron	41,52	2,48; 3,01
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{OCH}_3 \quad \quad \text{OCH}_3 \end{array}$		
4. 3-Methylglucose	15,94	2,23; 2,16
5. Lignin nach <i>Klason</i>	15,80	0,28
6. Rückstand von 5	15,85	0,14
7. DHP von <i>Freudenberg</i>	16,57	0,39
8. Natives Lignin von <i>Brauns</i>	15,02	0,42 (korr.)

Von allen Methoxylgruppen wird ein beträchtlicher Anteil abgesprengt, auch aromatische sind keineswegs beständig. Hier scheint die Resistenz auch von der Stellung zu anderen Substituenten abhängig zu sein, so daß wie bei der Vanillinsäure sogar bis zu einem Drittel des ursprünglichen Methoxyls als Methylalkohol abgespalten wird.

Bemerkenswerterweise ist auch Lignin nach *Klason*, wenn es wiederholt der gleichen Behandlung unterworfen wird, noch weiter angreifbar, da in den Hydrolysatlauge immer wieder Methanol festzustellen ist.

Nach dreimaliger Einwirkung der Schwefelsäure wurde etwas weniger als 1% des Ligninmethoxyls als Methanol gefunden, es gingen aber 8,5% Substanz in Lösung. Da der Methoxylgehalt der Rückstände („Lignin“) unverändert bleibt, müssen methoxylierte Anteile in Lösung gehen.

Hydrolyse nach *Willstätter*.

Ein ganz anderes Bild ergibt sich bei Behandlung verschiedener Methyläther mit 44%iger Salzsäure nach Art der Ligninbestimmung von *Willstätter*.

Wie aus Tabelle 9 ersichtlich, wird bei aromatischen Methyläthern in den Hydrolysatslaugen nur spurenweise Methanol gefunden, während bei aliphatischen ein Großteil, bei einer verätherten Glucose bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur sogar nahezu quantitativ das Methoxyl als Methanol abgespalten wird. Zum Vergleich wurde auch reine Glucose in gleicher Weise behandelt, die erwartungsgemäß den Wert 0 ergab.

Bei der direkten Bestimmung von Methylalkohol, wie sie hier angewendet wird, kann also kein Methoxyl vorgetäuscht werden, während dies, wie besonders *G. Gran*⁵⁶ in letzter Zeit genau untersuchte, bei den üblichen Bestimmungen mit Jodwasserstoffsäure der Fall sein kann. Kohlehydrate und verwandte Verbindungen geben dabei flüchtige Jodverbindungen und nur durch direkte Bestimmung des Jodmethyls über das Tetramethylammoniumjodid konnte *G. Gran* dieses vorgetäuschte Methoxyl vermeiden.

Auch Formaldehyd, von dem bekannt ist, daß er unter bestimmten Bedingungen aus Ligninbruchstücken abgespalten wird, stört bei der von uns angewandten Methode in keiner Weise. Bei Testsubstanzen, denen ein Vielfaches an Formaldehyd zugesetzt worden war, wurden absolut richtige Werte erhalten.

Tabelle 9. Verhalten von Modellsubstanzen und Fichtenholz unter Bedingungen des Aufschlusses nach *Willstätter*.

Substanz	% abgespaltenes —OCH ₃	
	nach <i>Willstätter</i>	nach <i>Willstätter</i> , aber ohne nach 4 Stdn. zu ver- dünnen, 22 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen
1. Vanillinsäure (18,46% —OCH ₃)	0,033	0,122
2. Vanillalceumaranon (11,57% —OCH ₃) ..	0,04	—
3. 3-Methylglucose (15,94% —OCH ₃)	7,41	14,20
4. Glucose (0% —OCH ₃)	0,00	—
5. α -Methoxypropioveraton (41,52% —OCH ₃)	—	7,72
6. Fichtenholz (5,1% —OCH ₃)	0,173	0,326
7. DHP von <i>Freudenberg</i> (16,57% —OCH ₃)	—	0,30
8. Natives Lignin von <i>Brauns</i> (15,02% —OCH ₃)	—	0,31 (korr.)

⁵⁶ Svensk Papperst. 56, 179 (1953).

Nach diesen Ergebnissen wird voraussichtlich auch das Lignin-methoxyl, zumindest wenn nur aromatisches im Lignin vorhanden ist, viel weniger als bei der Bestimmung mit Schwefelsäure angegriffen und das Lignin nach *Willstätter* würde weniger verändert sein. Dies stimmt ja auch mit den Beobachtungen überein, daß dieses Lignin, besonders frisch bereitet, noch ziemliche Reaktionsfähigkeit besitzt und sich z. B. mit Sulfid „aufschließen“ läßt.

In unserem entharzten Fichtenholz (5,15% —OCH₃) wurden nach *Willstätter* 28,46% Lignin mit 15,59% —OCH₃ gefunden. Das sind (auf 100 atro Holz gerechnet) 4,44 g Methoxyl. Im Hydrolysat wurden nach Neutralisation und Abdestillieren 0,173 g als Methanol wiedergefunden, so daß auch bei der Methode nach *Willstätter* rund 0,5% ungeklärt sind (lösliche Ligninanteile?).

In Tabelle 10 ist schließlich vergleichsweise das Verhalten von Fichtenholz und von typischen Modellsubstanzen bei verschiedenen alkalischen und sauren Behandlungen zusammengefaßt.

Tabelle 10. Vergleich des Verhaltens von Fichtenholz und einigen Modellsubstanzen bei verschiedenen Behandlungen.

Behandlungsart	Holz (5,1% —OCH ₃)	3-Methylglucose (15,94% —OCH ₃)	Vanillinsäure (18,46% —OCH ₃)	Gemisch arom.- aliphat. Methyl- äther (41,52% —OCH ₃)	DHP von <i>Freudenberg</i> (16,57% —OCH ₃)	Natives Lignin von <i>Bravne</i> (15,02% —OCH ₃)
Natronlauge:						
a) 5%ige, Zimmertemp.	0,175	6,67	0,04	1,122	0,45	0,45
b) 20%ige, Siedehitze	0,368	16,06	0,09	1,55	1,31	0,57
Überkonz. Salzsäure:						
a) nach <i>Willstätter</i>	0,175	7,41	0,03 bis 0,04	—	—	—
b) nach 24 bis 30 Stdn. bei Zimmertemp.	0,326	14,20	0,12	7,72	0,30	0,31
Mit konz. Schwefelsäure (72%):						
a) bei Zimmertemp.	0,14 0,21 0,33	—	—	—	0,30	0,46
b) nach <i>Klason</i>	0,39	2,23	2—6	2,5—3	0,39	0,42

Zusammenfassend ergibt sich, daß ein kleiner Teil (zirka 0,17%) des Holzmethoxyls bei sehr milder, ein ungefähr doppelt so großer (zirka 0,35%) bei etwas energischerer Einwirkung als abgespaltenes Methanol

in den Mutterlaugen gefunden wird, und zwar sowohl bei alkalischer wie saurer Behandlung. Ganz ähnlich verhält sich das Methoxyl der 3-Methylglucose, so daß die 0,35% des Holzmethoxyls einer derartigen Bindung entstammen könnten. Beweisend ist dieser Befund aber nicht, da auch aromatisches Methoxyl sich bei ähnlicher Beanspruchung als nicht stabil erwies.

Von den noch ungeklärten, im Schwefelsäurelignin nicht vorhandenen 0,4% sind zirka 0,2% unter sehr energischen Bedingungen verseifbar, was eher für aromatisches Methoxyl sprechen würde. Die dann noch fehlenden 0,2% könnten entweder als sehr schwer abspaltbare Gruppen an Hydrolysenspaltstücke gebunden sein, oder sie sind zum Teil auf Analysenverluste zurückzuführen.

Nach den Untersuchungen von *G. Gran*⁵⁶ enthält jedoch Fichtenholz nach der Bestimmungsmethode mit Trimethylamin überhaupt nicht 5,07, sondern nur 4,85% Methoxyl, 0,2% werden von den Kohlehydraten vorgetäuscht, wenn man mit Jodwasserstoffsäure arbeitet.

Da sämtliche Methoxylbestimmungen in den Hydrolysaten von uns durch direkte Methanolbestimmung gemacht wurden und nur die des Lignins, in dem kaum Spuren Kohlehydrate vorhanden sein können, nach *F. Vieböck* und *A. Schwappach*⁵⁷, so fiel auch bei unserer Bilanz die Bildung flüchtiger Jodverbindungen als Fehlerquelle weg und wir glauben daher, das gesamte wahre Methoxyl des Holzes im Lignin und den Hydrolysaten erfaßt zu haben.

Aus den Versuchen mit Modellsubstanzen, besonders solcher, die wie das Dehydrierungspolymerisat *Freudenbergs* oder das native Lignin von *Brauns* dem natürlichen Lignin sehr nahe stehen, muß man schließen, daß ganz wider Erwarten bei manchen Verbindungen auch aromatisches Methoxyl wesentlich weniger stabil ist, als man bisher angenommen hat. Diese Äther sind zwar im allgemeinen viel resistenter als aliphatische, doch sind einige zu einem kleinen Teil schon unter sehr milden Bedingungen verseifbar. Auch die Art der Hydrolyse und wahrscheinlich auch Art und Stellung weiterer Substituenten spielt hier eine große Rolle. Während Vanillinsäure z. B. gegen Lauge und überkonzentrierte Salzsäure praktisch stabil ist, spaltet sie unter den Bedingungen der Ligninbestimmung nach *Klason* bis zu einem Drittel ihres Methoxyls ab.

Die Befunde sind für die Holzanalyse in mehrfacher Hinsicht bedeutungsvoll. Man kann nicht allen leicht abspaltbaren Methylalkohol bzw. jeden Methoxylverlust Estern oder Äthern kohlehydrathaltiger Verbindungen zuschreiben. Es ist aber auch anzunehmen, daß schon bei der Isolierung des Lignins Teile des Ligninmethoxyls verlorengehen. Durch die Freilegung phenolischer Gruppen wird dann einerseits die Kondensationsfähigkeit, andererseits die Löslichkeit dieser Ligninanteile gefördert werden.

⁵⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2818 (1930).

Experimenteller Teil.

1. Ligninbestimmung.

Als Ausgangsmaterial diente in allen Fällen mit Benzol-Alkohol entharztes, lufttrockenes Fichtenholzmehl, dessen Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknung bei 105° bestimmt wurde.

Die Ligninbestimmung mit Schwefelsäure nach *Klason* wurde im Laufe der Zeit wiederholt abgeändert. Die dabei anfallenden großen und daher sehr verdünnten Hydrolysatmengen erschweren das Auffinden und die Bestimmung sehr kleiner Anteile von Abbauprodukten. Um diesen Übelstand soweit als möglich zu verringern, haben wir uns in bezug auf Schwefelsäuremenge und Verdünnung auf die im folgenden genau beschriebene Ausführungsform festgelegt, die wir dann bei allen Versuchen eingehalten haben. Wir haben uns überzeugt, daß dabei die übliche Ligninausbeute erhalten wird und die Werte gut reproduzierbar sind.

1 g lufttrockenes, entharztes (Benzol-Alkohol 1:1) Fichtenholzmehl wurde auf die 4. Dezimalstelle genau eingewogen und auf atro umgerechnet. Hierauf wurde aus einer Bürette Schwefelsäure, deren Konzentration titrimetrisch bestimmt war, zugeführt, und zwar genau der 15fache Betrag der atro-Einwaage in ccm. Es wurde gut durchgerührt, in einem Exsikkator mehrmals evakuiert und entspannt und 48 Stdn. unter öfterem Rühren bei Zimmertemp. stehengelassen. Dann wurde mit dest. Wasser auf 5% Säurekonzentration verdünnt und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, durch einen gewogenen Glasfiliertiegel filtriert und mit 100 ccm dest. Wasser nachgewaschen.

Der Rückstand wurde im Trockenschrank bei 60° und dann im Vakuumtrockenschrank über Chlorkalzium bei 60° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zu Ligninbestimmungen wurde immer 72%ige Schwefelsäure verwendet. Die Versuche mit Säuren anderer Konzentration wurden in gleicher Weise vorgenommen (Tabelle 1).

Bei Versuchen zur Bestimmung des in Hydrolysaten befindlichen Methylalkohols wurde nach Zufügung der Schwefelsäure zum Holz nicht evakuiert und entspannt, damit keinesfalls Verluste an Methylalkohol auftreten können. Ansonsten war die Aufarbeitung die gleiche.

2. Methoxylbestimmung.

Die Methoxylbestimmungen bei Holz und Lignin wurden nach *F. Vieböck* und *A. Schwappach*⁵⁷ durchgeführt.

3. Entgummierung.

Lufttrockenes, entharztes Fichtenholz wurde mit der 30fachen Menge 5%iger Natronlauge versetzt und unter öfterem Umrühren 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Dann wurde durch eine Glassinternutsche filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Filtrate (+ Waschwasser) wurden in einem Meßkolben auf 2000 ccm aufgefüllt. Davon wurden 60 ccm mit Schwefelsäure (Phenolphthalein) neutralisiert, einige Tropfen verd. Lauge zugeführt und darin der Methylalkohol bestimmt. Nach der letzten Laugenbehandlung wurde der Holzrückstand mit viel destilliertem Wasser und schließlich mit 5%iger Essigsäure und Wasser von 70° ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Vom Rückstand wurden Wassergehalt, Methoxyl und Lignin in üblicher Weise bestimmt.

Ein Teil des so entgummierten Holzes wurde noch auf gleiche Weise 24 Stdn. mit 24%iger Kalilauge in Luft und in Stickstoffatmosphäre behandelt, ein weiterer Teil unter Stickstoff mit 24%iger Kalilauge durch 12 Stdn. am siedenden Wasserbad (Tabelle 2).

Für die Bestimmung des durch heiße Lauge abspaltbaren Methylalkohols wurden 0,7 g Holz mit 10 ccm 20%iger Natronlauge 1 Std. zum Sieden erhitzt und nach Neutralisation unter Zugabe von jeweils 5 ccm Wasser abdestilliert. Im Destillat wurde das Methanol bestimmt. Die Modellsubstanzen wurden auf gleiche Weise behandelt (Tabelle 4).

Da die Möglichkeit bestand, daß mit Benzol-Alkohol entharztes Holz schwer vollkommen alkoholfrei zu erhalten ist, wurde ein Ansatz probeweise mit Benzol-Aceton extrahiert. Es wurden dabei genau die gleichen Werte erhalten.

4. Saure Vorhydrolyse.

Zu dieser Hydrolyse wurde das Holz mit der 60fachen Menge 5%iger Schwefelsäure 5 Min. zum Sieden erhitzt und dann 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen, bei Versuch 3 und 4 der Tabelle 3 12 Stdn. zum Sieden erhitzt und 36 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen.

5. Erfassung des während der Ligninbestimmung abgespaltenen Methanols.

a) Mit 2,4962 g atro Holz wurde in der unter 1 angegebenen Weise eine Ligninbestimmung durchgeführt (34,26 ccm 72%ige Schwefelsäure nach 48 Stdn. mit 750 ccm Wasser verdünnt, 4 Stdn. gekocht). Von dem gesamten Ansatz wurden, ohne das Lignin abzufiltrieren, zirka 700 ccm abdestilliert, wobei das Destillat, um jeden Verlust an Methylalkohol zu vermeiden, durch Eintauchen des Kühlervorstoßes unter Wasser aufgefangen wurde. Dann wurde in einem Meßkolben aufgefüllt und in aliquoten Teilen der Methylalkohol bestimmt (Tabelle 6 a).

b) Bei einem in gleicher Weise durchgeführten Versuch wurde vor dem Abdestillieren das Lignin abfiltriert und die Lösung neutralisiert. Es wurden dabei die gleichen Werte erhalten (Tabelle 6 b).

a bzw. b entspricht der bei der Ligninbestimmung abgespaltenen Menge Methylalkohol.

c) Schließlich wurden die Destillationsrückstände von b noch bis zu einer Konzentration der Schwefelsäure von zirka 60 bis 70% eingengt und noch 1 Std. weiter zum Sieden erhitzt. Dann wurde Wasser zugeführt und neuerlich abdestilliert (zirka 200 ccm), im Destillat wurde Methanol bestimmt (Tabelle 6 c).

Schon bei a und b, mehr noch bei der sehr rigorosen Behandlung von c färbt sich das Hydrolysat nach und nach dunkelbraun bis schwarz und wird schließlich zu einer viskosen, schäumenden und teerigen Masse. Die Destillation muß daher in genügend großen Kolben vorgenommen werden.

Die Ligninausbeute betrug 28,24% mit 15,87% Methoxyl.

In gleicher Weise wurden entgummiertes Holz und Modellsubstanzen behandelt, bei letzteren wurde nach der Hydrolyse neutralisiert und, ohne zu destillieren, in der Lösung der Methylalkohol bestimmt. Auch bei *Klason*-Lignin wurde wie bei den Modellsubstanzen vorgegangen, nur nach der Hydrolyse auch noch abfiltriert (Tabelle 8).

6. *Bestimmung des abgespaltenen Methanols bei den einzelnen Stufen der Hydrolysen mit 72%iger Schwefelsäure.*

Die quantitative Gewinnung der Hydrolysatlösung nach 48stünd. Einwirkung der Schwefelsäure bei Zimmertemp. wäre ohne Absaugen und gründlichem Nachwaschen mit Säure der gleichen Konzentration nicht möglich gewesen. Wir befürchteten dabei aber Verluste an Methylalkohol und hätten auch eine weitere Verdünnung der sowieso nur sehr wenig Methanol enthaltenden Lösungen in Kauf nehmen müssen. Wir wogen daher die dem lufttrockenen Holz (11,0019 g lutro) zugefügte Menge Säure genau ein (245,38 g) und filtrierten nach 48 Stdn. durch eine Glassinternutsche, ohne zu saugen und nachzuwaschen. Erst nach Entfernung des Filtrats, das dann zu den Bestimmungen verwendet wurde, erfolgte ein Nachwaschen zuerst mit 72%iger Schwefelsäure und dann mit Wasser. Der Rückstand wurde schließlich bei 60° im Vak. zu Konstanz getrocknet. Das Gewicht des in Lösung gegangenen Holzanteiles wurde zu dem Gewicht der ursprünglich zugesetzten Schwefelsäure zugerechnet und so das Gesamtgewicht der Hydrolysatlösung ermittelt. Von dem Filtrat wurden dann gewichtsmäßig aliquote Teile den weiteren Behandlungen unterworfen. Der Rückstand betrug 3,0708 g, es waren also 7,9311 g Holz (+ Feuchtigkeit) in Lösung gegangen, so daß das Gesamtgewicht der Lösung 253,31 g betragen mußte.

Der Rückstand entspricht auf atro Holz gerechnet 30,5% und hatte einen Methoxylgehalt von 13,53% (Tabelle 5).

Aliquote Teile (32,4 g) des Filtrats wurden wie folgt behandelt:

a) Unter sehr guter Kühlung mit Natronlauge (Phenolphthalein) neutralisiert, auf 500 cem aufgefüllt und in aliquoten Teilen der Gehalt an Methylalkohol bestimmt. Bei diesem Versuch war also ohne jede Erhitzung gearbeitet worden (Tabelle 7 a).

b) Verdünnt, neutralisiert und unter portionsweiser Zugabe von Wasser 500 cem abdestilliert. In aliquoten Teilen des Destillats wurde der Methylalkohol bestimmt (Tabelle 7 b).

c) Mit Wasser auf 5% Säurekonzentration verdünnt und 4 Stdn. in saurer Lösung unter gutem Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde neutralisiert und abdestilliert, im Destillat das Methanol bestimmt (Tabelle 7 c).

d) Ohne Verdünnen 1 Std. zum Sieden erhitzt, dann wurden unter Zugabe von Wasser 200 cem abdestilliert und im Destillat das Methanol bestimmt (Tabelle 7 d).

7. *Hydrolysen nach Willstätter.*

a) 10,9467 g lutro Holz (= 9,9780 g atro) wurden in einem verschlossenen Rundkolben mit 200 cem überkonz. Salzsäure ($d = 1,21$) bei Zimmertemp. 4 Stdn. stehengelassen. Dann wurden 65 g fein zerstoßenes Eis und nach weiterem 18stünd. Stehen 65 cem Wasser zugefügt. Das Lignin wurde hierauf abfiltriert, erst mit 110 cem Salzsäure (1:1) und dann mit 200 cem Wasser gewaschen, schließlich in 400 cem kochendem Wasser aufgeschlämmt und die Flüssigkeit mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Nach neuerlicher Filtration wurde mit 200 cem Wasser gewaschen und bei 60° im Vak. getrocknet.

Die vereinigten Filtrate wurden mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, 1000 cem davon abdestilliert und in einem aliquoten Anteil das Methanol bestimmt (Tabelle 9).

Aus dem Destillationsrückstand ließen sich mit Äther 0,6 g Substanz extrahieren, die 0,865% Methoxyl (nach *Zeisel*) enthielten, was auf Holz umgerechnet 0,05% ergibt.

b) Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde das Verdünnen nach 4stünd. Stehen unterlassen und die konz. Salzsäure 30 Stdn. bei Zimmertemp. einwirken gelassen (bei Modellsubstanzen 22 Stdn.). Nach Verdünnung wurde wie unter a aufgearbeitet.

Einen Teil der Methanolbestimmungen hat Frau Dr. *L. Kollmann* durchgeführt, wofür wir ihr sehr zu Dank verpflichtet sind; ebenso danken wir der Österr. Gesellschaft für Holzforschung, die einen Teil der Mittel beigestellt hat.

Über niederwertige Thoriumverbindungen*.

Von

G. Jantsch†, J. Homayr und F. Zemek.

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 15 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. März 1954.)

Die von uns benutzten Methoden zur Darstellung von Thorium(IV)-chlorid sowie die der niederwertigen Halogenide, welche durch thermischen bzw. isobaren Abbau und durch Reduktion mit metallischem Thorium- bzw. Aluminiumpulver erhalten wurden, werden unter Bezugnahme auf die Ergebnisse der Arbeiten von *Hayek* und Mitarbeitern und *Anderson* und *D'Eye* mitgeteilt.

Nachdem niederwertige Halogenide des Zirkoniums, und zwar Zirkonium(III)-chlorid¹ und -(III)-bromid² festgestellt worden waren, war es naheliegend, Versuche anzustellen, ob niederwertige Verbindungen auch beim Thorium erhalten werden können.

Anderson und *D'Eye*³ sowie *Hayek* und Mitarbeiter⁴ haben sich in letzter Zeit mit diesem Problem beschäftigt. Sie gingen vom Thorium(IV)-jodid aus, mengten es mit einer äquivalenten Menge Thorium und erhitzten das Gemisch im Hochvakuum.

Nach den Angaben von *Hayek* und Mitarbeitern wurde hierbei ein Thoriummetall in Pulverform, dessen Gehalt 87 bis 95% Th betrug,

* Herrn o. ö. Universitätsprofessor Dr. L. Ebert, Wien, zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ O. Ruff und R. Wallstein, Z. anorg. Chem. 128, 96 (1923).

² R. Young, J. Amer. Chem. Soc. 53, 2148 (1931).

³ J. S. Anderson und R. W. M. D'Eye, J. Chem. Soc. London 1949, 244.

⁴ E. Hayek und Th. Rehner, Exper. 5, 114 (1949); siehe ferner Vortragsref. Österr. Chem.-Ztg. 50, 161 (1949) und E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank, Mh. Chem. 82, 575 (1951).

verwendet. Die Analyse des Reaktionsproduktes ergab bei *Anderson* und *D'Eye* das Verhältnis $\text{Th} : \text{J} = 1 : 3,23$. *Hayek* und Mitarbeiter geben an, daß sie im besten Falle zu einem Produkt gelangten, in welchem Thorium und Jod im Verhältnis $1 : 3,03$ vorhanden war. Während *Anderson* und *D'Eye* Röntgenaufnahmen durchführten, konnten *Hayek* und *Rehner* kein Röntgendiagramm erzielen.

In weiterer Durchführung ihrer Versuche haben *Hayek* und *Rehner*⁵ Bromide und Chloride durch Totalsynthese aus äquivalent eingewogenen Mengen an Thorium und Brom bzw. Chlor dargestellt. Sowohl *Anderson* und *D'Eye* als auch *Hayek* und Mitarbeiter geben an, daß sie durch Erhitzen der erhaltenen Reaktionsprodukte auf Temperaturen von 550 bis 600° auch zum Thorium(II)-jodid gelangt sind.

Auf Grund unserer Erfahrungen bei der Darstellung der niederwertigen Halogenide des Samariums, Europiums und Ytterbiums⁶ haben wir für die Reduktion der Halogenidverbindungen andere Wege beschritten. Es schien uns nicht zweckmäßig, die Reduktion der Tetrahalogenide mit demselben Metall, besonders wenn das letztere in unreiner Form vorliegt, vorzunehmen und aus der Analyse der Reaktionsprodukte auf das Atomverhältnis des Metalls zum Halogenid zu schließen.

Wir haben deshalb zunächst den Abbau des Thorium(IV)-jodids, ähnlich wie wir dies beim Samarium(III)-jodid durchführten, studiert, wobei wir von einer gewogenen Menge des reinen, sublimierten, hellgelben Thorium(IV)-jodids ausgingen und dieses isotherm bei 400° während 10 Stdn. im Hochvakuum abbauten. Auch einen isobaren Abbau durch Steigerung der Temperatur von 200 auf 400° innerhalb von 70 Stdn. führten wir durch.

Das dabei abgespaltene Jod wurde in einer gekühlten Falle (Alkohol-Kohlensäureschnee) kondensiert. Durch Nachschalten von Silber wurde die Vollständigkeit der Jodkondensation nachgewiesen. Durch Wägung des Abbauproduktes und seine Analyse und durch die titrimetrische Bestimmung des absublimierten Jods konnte leicht die Bilanz gezogen werden. Auf diese Weise gelangten wir zu einem ähnlichen Verhältnis, nämlich $\text{Th} : \text{J} = 1 : 3,23$, wie es *Anderson* und *D'Eye*⁷ in ihrer Publikation angeben.

Ein weiterer Abbau durch Temperaturerhöhung konnte nicht festgestellt werden, da offenbar dabei bereits eine Disproportionierung des Thorium(III)-jodids erfolgte.

Einen Angriff auf die Glaswandung haben wir nicht in dem Maße beobachtet, wie dies *Hayek* und *Rehner*⁸ angeben.

⁵ *E. Hayek* und *Th. Rehner*, l. c.

⁶ *G. Jantsch* und *H. Grubitsch*, Z. anorg. Chem. 185, 60 (1929).

⁷ *J. S. Anderson* und *R. W. M. D'Eye*, l. c.

⁸ *E. Hayek* und *Th. Rehner*, l. c.

Durch Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser bzw. Salzsäure und Messung des entstehenden Wasserstoffes haben *Hayek* und *Rehner* auf den Reduktionsgrad des Thoriumjodids geschlossen.

Bei den bereits zitierten Versuchen über die Herstellung der niederwertigen Seltenen Erdhalogenide⁹ konnten wir feststellen, daß die Analyse auf diesem Wege zu unbefriedigenden Ergebnissen führte; so bewegt sich z. B. bei der Bestimmung des entwickelten Wasserstoffs beim Auflösen von Samarium(II)-jodid die Differenz zwischen dem theoretischen und gemessenen Wasserstoffwert um 10 Fehlerprozent. Bei der Zersetzung von niederwertigen Thoriumhalogeniden müssen sich die Ungenauigkeiten infolge des ungünstigen Atomverhältnisses (Th : Hal) entsprechend vergrößern, was wir auch durch eingehende Versuche bestätigen konnten. Da *Hayek* und *Rehner*¹⁰ von keinem reinen Thoriummetall ausgingen, ist diese Art der Wertbestimmung überhaupt recht unsicher. Wir haben daher bei unseren Versuchen, das Thorium(IV)-jodid zu reduzieren, reinsten Aluminiumgriß verwendet. Die Feststellung der Zusammensetzung der Reduktionsprodukte auf analytischem Wege ist dadurch exakter als bei der Anwendung von unreinem Thoriummetall. Wir erhielten Produkte, deren Atomverhältnis Th : J im Mittel 1 : 3,03 war.

Eine Aufklärung, warum man bei der Reduktion mit metallischem Thorium bzw. beim isothermen und isobaren Abbau nur zu einem Atomverhältnis Th : J = 1 : 3,23, wie dies *Anderson* und *D'Eye* erhalten haben, kommt, kann nicht gegeben werden.

Der Schmelzpunkt des Thoriumjodids wurde in naher Übereinstimmung mit *W. Fischer*, *Gewehr* und *Wingschen*¹¹ bei $556 \pm 2^\circ \text{C}$ gefunden. Die Siedetemperatur, welche die zitierten Autoren mit 837° angeben, liegt jedoch bedeutend tiefer. Wir fanden den Sdp. bei 658°C , eindeutig ersichtlich durch den bei dieser Temperatur auftretenden Haltepunkt.

Da bei derartigen Reduktionsversuchen durch die immer parallel gehende Neigung der niederwertigen Halogenide, sich zu disproportionieren, die Analyse auf chemischem Wege keine Sicherheit bietet, ob es sich hier um definierte Verbindungen oder um Mischungen handelt, die zufällig dasselbe Atomverhältnis aufweisen, haben wir versucht, durch Aufnahme der Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagramme unsere Versuchsergebnisse entsprechend zu erhärten.

Bei der Darstellung des Thorium(III)-jodids durch Reduktion mit metallischem Thorium oder Aluminiumgriß kann das Reduktions-

⁹ G. Jantsch und H. Grubitsch, l. c.

¹⁰ E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank, l. c.

¹¹ W. Fischer, R. Gewehr und H. Wingschen, Z. anorg. Chem. **242**, 161 (1939).

produkt neben Trijodid zufolge einer Disproportionierung metallisches Thorium, Thoriumtetrajodid und Thoriumoxyjodid enthalten. Wir haben daher, um Vergleiche anstellen zu können, *Debye-Scherrer*-Aufnahmen aller in Frage kommenden Komponenten gemacht.

Das metallische Thorium kristallisiert kubisch, was aus der geringen Anzahl von Beugungslinien (Abb. 6) hervorgeht. Während das *Debye-Scherrer*-Diagramm des Thoriumoxyjodids (Abb. 7) noch auf ein einfaches Kristallsystem schließen läßt, weist das des Tetrajodids (Abb. 8) eine große Anzahl feiner Linien auf, und dürfte tetragonal kristallisieren.

Die Beugungsaufnahmen beider Thoriumtrijodide, von denen das erste (Abb. 9) durch Reduktion mit Aluminium, das andere (Abb. 10) mit metallischem Thorium dargestellt worden war, zeigen eine Vielzahl von Beugungslinien und die aus der Beugung berechneten Gitterabstände sind identisch.

Eine Berechnung der Kantenlänge der Elementarzelle konnten wir bei den Jodiden ebenso wie bei dem Chlorid nicht durchführen, da eine Einkristallaufnahme wegen der großen Empfindlichkeit der Präparate gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit nicht möglich war.

Auch das Diagramm des Thorium(IV)-chlorids (Abb. 13) läßt auf ein kompliziertes Kristallsystem schließen, und tatsächlich konnte *R. C. L. Mooney*¹² das Tetrachlorid als tetragonal mit $a = 8,49 \text{ \AA}$ berechnen, nachdem es lange Zeit als im rhombischen Kristallsystem kristallisierend angesehen worden war. Eine Röntgenbeugungsaufnahme des Thorium(III)-chlorids ergab wegen der sehr starken Untergrundschwärzung keine auswertbaren Linien.

Auch die Elektronenbeugungsaufnahme des Tetrachlorids konnte nicht ausgewertet werden, da es unsicher ist, ob das Beugungsdiagramm vom Thorium(IV)-chlorid oder infolge seines thermischen Abbaus vom Thorium(III)-chlorid herrührt (Abb. 15).

Experimenteller Teil.

Darstellung des Thoriumtetrajodids und Reduktion zu niederwertigen Jodiden.

Zur Darstellung des Tetrajodids nach *de Boer* und *Fast*¹³ verwendeten wir ein dickwandiges Supremax-Rohr, wie es schon *G. Ender*¹⁴ beschrieben hat, welches evakuiert und mit absolut trockener Kohlensäure gefüllt war. Die Form des Rohres ist aus Abb. 1 ersichtlich. Im Teil A des Reaktionsrohres werden äquivalente Mengen an metallischem Thorium (*Merck*, mit 99,3 bis 99,9% Th) und doppelt sublimiertem Jod durch Schütteln innig vermischt, zur Überschreitung der Reaktionsschwelle kurzzeitig auf 400° erhitzt und danach durch Entfernung des elektrischen Ofens auf 300° ab-

¹² *R. C. L. Mooney*, *Acta Crystallogr.* (London) 2, 189 (1949).

¹³ *J. H. de Boer* und *D. Fast*, *Z. anorg. Chem.* 187, 193 (1930).

¹⁴ *G. Ender*, Diss. Techn. Hochschule Graz (1949).

gekühlt. Bei dieser Temperatur läßt man 3 Stdn. unter öfterem Umschütteln zur Erzeugung neuer Oberflächen stehen.

Durch Sublimation des gebildeten Tetrajodids von *A* nach *B* unterhalb 650° (bei dieser Temp. beginnt das Thorium(IV)-jodid bereits mit der Glas-

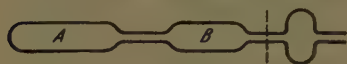


Abb. 1. Reaktionsrohr.

wand unter Bildung von weißem Thoriumoxyjodid zu reagieren, obwohl *W. Fischer, Gewehr und Wingschen*¹⁵ angeben, daß jenes erst bei 1000° flüchtig ist) erhielten wir ein plättchenförmiges, zitronengelbes

Tetrajodid, das seinen Schmp. bei 556° und den Sdp. bei 658° besitzt.

Mit diesem so erhaltenen Thorium(IV)-jodid haben wir ähnlich wie *Jantsch und Grubitsch*¹⁶ bei den Halogeniden der Seltenen Erden einen thermischen und isobaren Abbau des Jods durchgeführt, um auf diese Weise zum Thorium(III)-jodid zu gelangen. Abb. 2 zeigt die dazu verwendete Apparatur.

Das Reaktionsrohr aus Degussit Al 23 ist kieselsäurefrei und durch einen Schliff mit einer Jodfalle verbunden. Im Vorversuch wurde festgestellt,

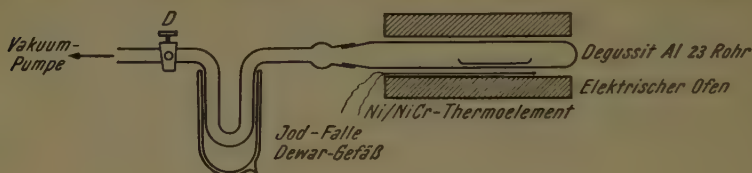


Abb. 2. Degussit-Al-23-Rohr.

daß sämtliches Jod in der mit Kohlensäureschnee gefüllten Falle kondensiert wird. Die Heizung erfolgt mit einem verschiebbaren elektrischen Ofen. Die Apparatur wird auf 10^{-4} mm Hg evakuiert, mit sauerstofffreiem, getrocknetem Stickstoff gefüllt und das Reaktionsrohr am Schliff abgenommen. Nach Schließen des Dreiweghahnes *D* wird der übrige Teil der Apparatur neuerlich evakuiert. Das Thorium(IV)-jodid entleert man aus dem Bombenrohr (siehe Abb. 1) auf ein Korundscheffchen und schiebt dieses in das mit Stickstoff gefüllte Degussitrohr ein. Dieses wird dann am Schliff angeschlossen und durch Öffnen des Hahnes *D* fast augenblicklich auf 10^{-4} mm evakuiert. Auf diese Art konnten wir das Jodid unverändert in die Abbauapparatur einfüllen. Die Einwaage des Tetrajodids erfolgte durch Zurückwägen des Bombenrohres. In den nachstehenden Abbildungen sind die Versuchsergebnisse dargestellt. Sowohl der thermische als auch der isobare Abbau führten zu einem Produkt der Zusammensetzung $\text{ThJ}_{3,23}$. Eine Steigerung der Temperatur oder Verlängerung der Abbauzeit bedingte keine weitere Abgabe von Jod.

Es ist interessant, daß *Anderson und D'Eye*¹⁷ mit einer ganz anderen Methode zu einem Atomverhältnis von $\text{Th} : \text{J} = 1 : 3,23$ gelangten (vgl. S. 527).

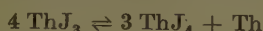
Es könnte angenommen werden, daß das Thorium eine stabile Verbindung der Zusammensetzung Th_4J_{13} oder Th_5J_{16} bildet. Da jedoch in

¹⁵ *W. Fischer, R. Gewehr und H. Wingschen*, l. c.

¹⁶ *G. Jantsch und H. Grubitsch*, l. c.

¹⁷ *J. S. Anderson und R. W. M. D'Eye*, l. c.

der Literatur keine ähnlichen Verbindungen von Titan- und Zirkonium-halogeniden vorkommen, ist dies sehr unwahrscheinlich. Anspruch auf größere Wahrscheinlichkeit hat die Hypothese, daß die Temperatur von 450° zum Abbau des Jodids nicht ausreicht, ihre Steigerung aber bereits eine Disproportionierung des gebildeten Trijodids nach



bzw.



herbeiführt.

Die erhaltene Substanz würde demnach 77% ThJ_3 und 23% ThJ_4 enthalten. Daß hier eine andere Verbindung als Tetrajodid oder metallisches Thorium vorliegt, konnten wir röntgenographisch nachweisen.

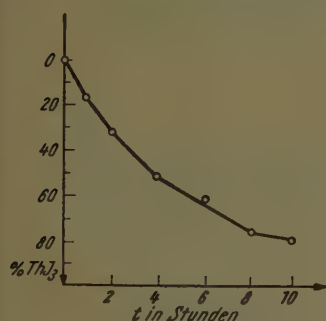


Abb. 3. Thermischer Abbau bei 400° .

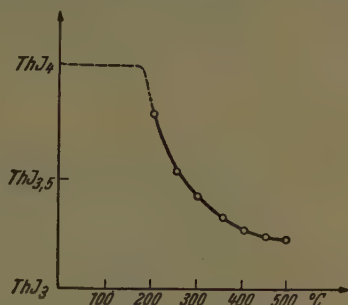


Abb. 4. Isobarer Abbau bei 10^{-4} mm Hg und 10stündiger Abbauezeit.

Nach der Methode von *Ruff* und *Neumann*¹⁸, welche erstmalig Titan(IV)-chlorid und Titan(III)-chlorid mittels Aluminiums reduzierten, versuchten wir das Thorium(IV)-jodid zu Thorium(III)-jodid zu reduzieren. Hierzu verwendeten wir ein Supremaxrohr mit 12 mm Durchmesser von der Form in Abb. 5. Das bei 200° im Vakuum entgaste, reinste Aluminiumpulver wurde zuerst eingewogen und das Rohr bei *A* nach Hinzufügung des Tetrajodids abgeschmolzen, die beiden Komponenten durchmischt und auf 390° erhitzt, welche Temperatur in einem Vorversuch als die günstigste festgestellt worden war. Das sich bildende Aluminium(III)-jodid wird in die Olive *B* sublimiert und das Supremaxrohr bei *C* abgeschmolzen. Der Rückstand wies ein Atomverhältnis von $\text{Th} : \text{J} = 1 : 3,11$ auf, wobei noch unverbrauchtes Aluminium festgestellt werden konnte. Durch mehrmaliges Umschütteln während der 10stündigen Reaktionsdauer kamen wir zu einem schwarzen Produkt der Zusammensetzung $\text{ThJ}_{2,96-3,01}$. Beim Lösen der Substanz in Wasser und Messen des entwickelten Wasserstoffes erhielten wir ein Verhältnis $\text{Th} : \text{H} = 1 : 0,92$ bis $0,94$. Durch Zugabe von Aluminium(III)-jodid als Katalysator konnte die Reaktionszeit von 10 Stdn. nicht herabgesetzt werden.

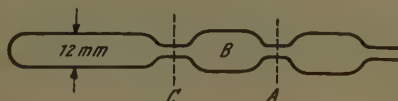


Abb. 5.

¹⁸ O. Ruff und F. Neumann, Z. anorg. Chem. 128, 81 (1923).

Ähnlich wie *Hayek* und Mitarbeiter¹⁹, welche angeben, daß sie durch Beimischen einer dem Thorium(II)-jodid entsprechenden Menge an metallischem Thorium eine Reduktion zum Dijodid erzielten, mischten wir Thorium(IV)-jodid mit der äquivalenten bzw. der 2fach und der 10fach äquivalenten Menge an metallischem Aluminium, ohne jedoch bis zum Thorium(II)-jodid zu gelangen. Wir erhielten ein Atomverhältnis $\text{Th} : \text{J} = 1 : 2,99$ bis $3,01$. Auch unsere Versuche, das überschüssige Aluminium erst dem Trijodid beizumengen, führten nach 10stündigem Erhitzen des Gemenges bei 400° zu keinem Ergebnis.

Die Existenz einer zweiwertigen Thoriumverbindung konnte daher weder durch Abbau noch durch Reduktion mit metallischem Aluminium bewiesen werden.

Darstellung von Thorium(IV)-chlorid und seine Reduktion zu niederwertigen Chloriden.

Das Tetrachlorid wurde nach der Methode von *Bourion*²⁰ aus dem Dioxyd, welches durch Umfällen und Glühen bei schwacher Rotglut aus einem Merck-Präparat gewonnen worden war, durch Chlorierung mittels Schwefelchlorür und Chlor bei 560 bis 580° und anschließende Sublimation dargestellt. Es wurden seidenweiße, glänzende, tetragonale Kristalle erhalten, deren Größe stark von der Chlorierungstemperatur abhängig ist. Bei 650 bis 680° erhielten wir z. B. das Tetrachlorid in großflächigen Kristallen mit einer Kantenlänge von 2 bis 3 mm, welche für die geplante Umsetzung mit Aluminium und den thermischen Abbau ungeeignet waren.

Die Reduktion des Tetrachlorids mit Aluminiumpulver wurde in der schon beschriebenen Apparatur bei einer Temp. von 430° vorgenommen. Die Trennung vom Aluminium erfolgte wie beim Thorium(III)-jodid durch Absublimieren des gebildeten Aluminiumchlorids. Das Produkt war fast schwarz und wies ein Atomverhältnis von $\text{Th} : \text{Cl} = 1 : 3,01$ auf.

Das Thorium(IV)-chlorid beginnt bereits bei 540° im Hochvak. zu sublimieren. Steigert man die Temp. bis nahe an den Schmp. des Chlorids (770°), so verfärbt sich der im Molybdänschiffchen verbleibende Rückstand dunkel. Zur Verdampfung dieses Rückstandes ist eine Temp. von 1000 bis 1100° notwendig.

Wir versuchten daher, im Tensi-Eudiometer das Thorium(IV)-chlorid zum Thorium(III)-chlorid abzubauen. Bereits bei 150° spaltet das erstere Chlor ab und färbt sich bei 450° dunkel. Die gemessene Chlormenge, welche bei dieser Temp. abgegeben worden war, entspricht einem Rückstand der Zusammensetzung $\text{ThCl}_{3,27}$.

Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen von metallischem Thorium, Thoriumoxyjodid, Thoriumtetrajodid, Thoriumtrijodid und Thoriumtetrachlorid.

Infolge der hygroskopischen Eigenschaft der Präparate und der Sauerstoffempfindlichkeit der niederwertigen Halogenide ist das Einfüllen der Substanz in *Mark-Röhrchen* (*Lindemann-Glas*) sehr schwierig. Wir verwendeten daher einen Manipulationskasten, der mit trockener Kohlensäure gespült wurde.

¹⁹ *E. Hayek, Th. Rehner und A. Frank*, l. c.

²⁰ *F. Bourion*, C. r. acad. sci., Paris 148, 171 (1909).

Die Aufnahmen der Substanz wurden mittels Kupferstrahlung bei 5- bis 6stündiger Belichtungszeit, die sich nach Vorversuchen als günstig erwiesen hat, durchgeführt.

Da das Thorium neben einem hohen Atomgewicht auch eine geringe Radioaktivität besitzt, tritt bei den Aufnahmen eine starke Untergrund-

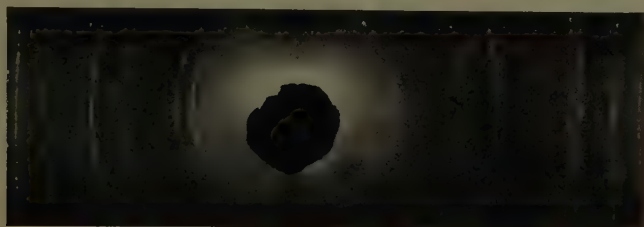


Abb. 6. Thorium metallicum.



Abb. 7. Thoriumoxyjodid.

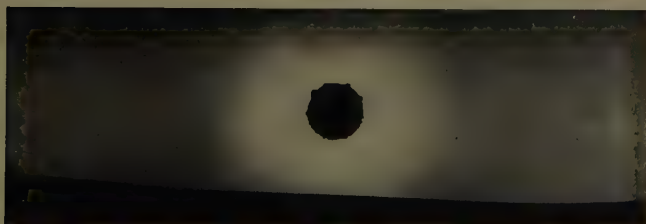


Abb. 8. Thoriumtetraiodid.

schwärzung ein und es muß daher die Schichtdicke zwischen 0,2 und 0,4 mm liegen. Bei Anwendung dickerer Präparate tritt totale Absorption des Röntgenstrahles auf. Größere Schwierigkeiten, ein Präparat herzustellen, das diesen Ansprüchen genügt, traten beim grobkristallinen Thorium(IV)-chlorid auf.

Abb. 6 zeigt das *Debye-Scherrer*-Diagramm von metallischem Thorium (99,8% Th) und läßt schon auf Grund seiner wenigen Beugungslinien erkennen, daß das Metall einem einfachen System angehört. Es kristallisiert kubisch mit einer Elementarkantenlänge von 5,08 Å.

Abb. 7 stellt die Röntgenbeugung des Thoriumoxyjodids, welche ebenfalls die Linien eines einfachen Kristallsystems wiedergibt, dar.

Thoriumtetraiodid weist einen sehr großen Linienreichtum auf und dürfte demzufolge dem tetragonalen System angehören.

Thorium(III)-jodid, nach *Hayek* durch Reduktion des vierwertigen Jodids mit Thorium dargestellt, weist dieselben Linien auf wie das durch Aluminiumgriß gewonnene.

Elektronenbeugungsaufnahmen konnten wegen der übergroßen Empfindlichkeit von Tetraiodid und Triiodid nicht gemacht werden.



Abb. 9. Thoriumtrijodid (Reduktion mit Aluminiumgriß).



Abb. 10. Thoriumtrijodid (nach *Hayek* mit Thorium metallicum dargestellt).

Bei der Darstellung des Tetrachlorids nach *Bourion*²¹ fällt dieses grobkristallin an, was die Verwendung von 0,8-mm-*Lindemann*-Röhrchen bedingte. Hierbei tritt

1. totale Absorption des Röntgenstrahles ein und
2. zeigen die Kristalle, welche größer als 0,1 mm sind, eine Auflösung der Ringe in Einzelpunkte.

Die Negative wiesen eine starke Untergrundschwärzung mit vielen,

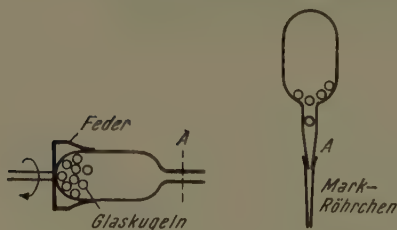


Abb. 11.

Abb. 12. Mark-Röhrchen.

(siehe Abb. 11) eingefüllt, das Rohr abgeschmolzen und mit einem Elektromotor zur Rotation gebracht, wodurch die Kristalle sehr fein zerrieben wurden. Von der ausgezogenen Spitze des Rohres wurde bei A

²¹ *F. Bourion*, l. c.

(Abb. 12) in dem mit Kohlensäure gefüllten Manipulationskasten ein Stück abgesprengt, ein *Mark*-Röhrchen aufgesteckt und durch leichtes Streichen desselben mit einer Feile das Tetrachlorid, ohne daß es mit Luft in Berührung kommt, in das Röhrchen eingefüllt.

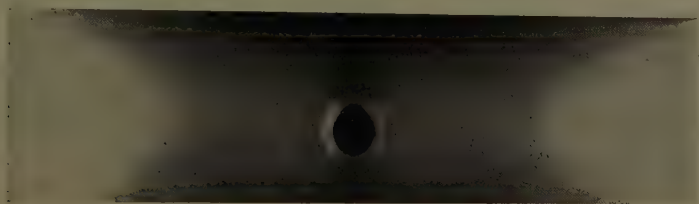


Abb. 13. Thoriumtetrachlorid.

Abb. 13 zeigt die Röntgenbeugung des Tetrachlorids. Die große Anzahl von Linien weist auch hier wie beim Tetrajodid auf ein kompliziertes Kristallsystem hin.



Abb. 14. Thorium metallicum.



Abb. 15.

Die Wellenlänge λ des Elektronenstrahles berechnet sich aus

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \sqrt{\frac{h^2}{2 m e V}} = \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ \AA}.$$

Für 100 kV ergibt sich eine Wellenlänge von $3,873 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$. Es ist daher möglich, die Gitterabstände der Elektronenbeugungsaufnahme auf die Röntgenwellenlänge der Kupferstrahlen mit $1,54 \text{ \AA}$ umzurechnen und zu vergleichen. Infolge der viel kleineren Wellenlänge liegen die Beugungs-

linien näher aneinander, während die Intensitätenfolge in derselben Anordnung wiederkehrt, wie dies bei den Röntgenaufnahmen der Fall ist.

Die Abb. 14 zeigt eine Elektronenbeugung von metallischem Thorium, welches in absol. Alkohol suspendiert und mittels Ultraschalles feinst dispergiert wurde. Mit einer Kapillare brachten wir diese Aufschlammung von Thorium in Alkohol auf das Häutchen einer 7-Lochblende auf; der Alkohol wurde bei Zimmertemp. verdampft und die Blende in das Elektronenmikroskop eingeführt.

Abb. 15 stellt eine Beugungsaufnahme eines im Hochvak. auf die Blende aufgedampften Thoriumtetrachlorids dar. Es konnte noch nicht entschieden werden, ob es sich hierbei um Tetrachlorid handelt oder ob sich dieses durch einen thermischen Abbau bereits in das schon beschriebene $\text{ThCl}_{3,27}$ umgewandelt hat.

Wir möchten für die Mithilfe bei diesen Arbeiten, insbesondere bei den Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen, auch hier den Herren Prof. Dr. *Heritsch*, Priv.-Dozent Dr. *Paulitsch* und Dr. *Grassenick* bestens danken.

Beiträge zur Konfigurationslehre.

Von

Karl Freudenberg*.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

(Eingelangt am 23. April 1954.)

Nachdem es gelungen ist, an das Konfigurationssystem der Glucose den einfachsten optisch-aktiven Kohlenwasserstoff, das Methyl-äthyl-propyl-methan XIV, auf chemischem Wege anzuschließen, mag es erlaubt sein, eine Übersicht meiner Arbeiten über konfigurative Zusammenhänge und das optische Drehungsvermögen vorzulegen. An diesen Kohlenwasserstoff sind viele Terpene und die Steroide auf chemischem Wege angeschlossen.

Bei der Ermittlung der konfigurativen Zusammenhänge in der Zuckergruppe hat *Emil Fischer* im wesentlichen zwei Wege benutzt: der erste ist der unmittelbare chemische Übergang (z. B. der Arabinose in Gluconsäure und Mannonsäure); hierhin gehört auch die sterische Umlagerung an bestimmter Stelle des Moleküls (Beispiel Gluconsäure—Mannonsäure). Den zweiten Weg beging er, als er Hexosen in Hexite oder Tetraoxyadipinsäuren umwandelte, also in struktursymmetrische Stoffe, um aus der Erhaltung oder Vernichtung der optischen Aktivität Schlüsse auf die gegenseitige konfigurative Beziehung der Molekülhälften zu ziehen.

Es war von hier aus ein kleiner, aber bedeutsamer Schritt zur Weinsäure I¹ und Glycerinsäure² und damit zur Schaffung des Begriffes der „sterischen Reihen“. Auch auf die Aminosäuren übertrug *Emil Fischer* diesen Gedanken, als er Alanin, Serin und Cystein ineinander umwandelte³, um ihre konfigurative Beziehung zu ermitteln. Anfangs waren die Grenzen unbekannt, die der Konfigurationsforschung durch die *Waldensche* Umkehrung gezogen sind. Es mutet wie der Ritt über den Bodensee

* Ich widme diesen Beitrag in alter Freundschaft Herrn *L. Ebert* zum 60. Geburtstag.

¹ *E. Fischer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1377 (1896). Der Vorschlag, für die Bezeichnung L(+)-Weinsäure einzuführen, ist abwegig.

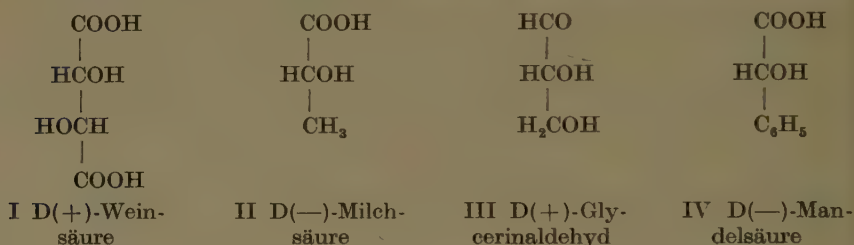
² *E. Fischer* und *W. A. Jacobs*, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1057 (1907).

³ *E. Fischer* und *R. Raske*, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3717 (1907); **41**, 393 (1908).

an, daß *E. Fischer* während der zahllosen Übergänge, die er bei seinen Arbeiten über Zucker beschrieben hat, niemals diesem Phänomen zum Opfer gefallen ist. Bei den α -substituierten Fettsäuren ist er allerdings diesem Schicksal nicht entgangen, wie er selbst später festgestellt hat⁴.

Die sterischen Reihen fanden Aufnahme; Milchsäure II⁵ und Glycerinaldehyd III⁶ wurden den Oxysäuren angeschlossen und *P. Karrer*⁷ erweiterte die Reihe der Aminosäuren.

Als bald wurde versucht, aus den sich mehrenden chemisch gesicherten Übergängen Regeln abzuleiten. Die erste Bemühung geht auf *Chr. Winther* zurück⁸, der räumlich-kristallographische Eigenschaften heranzieht, wenn er versucht, die mit einzelnen Alkaloiden bevorzugt kristallisierenden



Antipoden zu Reihen zusammenzufassen. In engen Grenzen ist dies statthaft. Der Versuch erinnert an die Feststellung^{5, 9}, daß Organismen bei dem Angriff auf Racemate¹⁰ in einfachen Fällen der Konfiguration folgen. Ähnliche Gedankengänge wie *Winther* wandte *A. Werner*¹¹ auf anorganische Verbindungen an.

Das optische Drehungsvermögen haben *L. J. Simon*¹², *C. S. Hudson*¹³, *E. Fischer*¹⁴, *P. F. Frankland*¹⁵, *P. A. Levene*¹⁶ und *G. W. Clough*¹⁷ heran-

⁴ *E. Fischer*, Ann. Chem. **381**, 123 (1911). — Vgl. *K. Hoesch*, *Fischer-Biographie*, S. 399, 423ff. 1921.

⁵ *K. Freudenberg*, Habilitationsschrift Kiel; Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2027 (1914).

⁶ *A. Wohl* und *F. Momber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 460 (1917).

⁷ Literatur: *K. Freudenberg*, Stereochemie, S. 682, 683. Leipzig und Wien: Verlag Deuticke. 1932.

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 3000 (1895).

⁹ *K. Freudenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2027 (1914). — *K. Freudenberg* und *F. Brauns*, ibid. **55**, 1339 (1922).

¹⁰ *A. McKenzie* und *A. Harden*, J. Chem. Soc. London **83**, 424 (1903).

¹¹ *A. Werner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1887, 2445, 3279 (1911); **45**, 121, 865, 3287 (1912).

¹² C. r. acad. sci., Paris **132**, 489 (1907).

¹³ J. Amer. Chem. Soc. **31**, 66 (1909); **32**, 338 (1910).

¹⁴ Ann. Chem. **381**, 124 (1911).

¹⁵ *P. F. Frankland*, J. Chem. Soc. London **103**, 718 (1913). — *P. F. Frankland* und *A. Turnbull*, ibid. **105**, 456 (1914).

¹⁶ I. Abh.: J. Biol. Chem. **23**, 145 (1915).

¹⁷ J. Chem. Soc. London **113**, 526 (1918).

gezogen, zum Beispiel durch Beobachtung der Drehung nach chemischen Veränderungen (z. B. Säure—Amid) oder nach Änderung der Temperatur, neutraler Zusätze usw. Die Ergebnisse waren unsicher, wenn auch in gewissen Grenzen anwendbar. Am meisten wurde *C. S. Hudson* beachtet. Aber schon bei der Mandelsäure widersprachen sich *Hudson* und *Clough*.

Die Untersuchung der Mandelsäure führte zur Auffindung des Verschiebungssatzes der optischen Drehung^{18, 19}. Mandelsäure aus Amygdalin dreht stark nach links. Die daraus bereitete Hexahydromandelsäure dreht auch nach links, aber weniger stark. Das Amid der D(—)-Mandelsäure IV dreht nach links und sollte nach *Hudsons* Satz der L-Reihe angehören, weil α -Oxysäuren, deren Amide links drehen, L-Konfiguration besitzen sollten. Die gleich konfigurierte D(—)-Hexahydromandelsäure liefert ein rechtsdrehendes Amid und müßte somit der D-Reihe angehören. In Wirklichkeit verursacht der Übergang von den beiden Säuren zu ihren Amid en eine starke Verschiebung der Drehung nach rechts, die lediglich im Falle der Mandelsäure nicht bis in das Gebiet der positiven Drehung führt. *Hudson* hat seiner Regel eine ungeeignete absolute Fassung gegeben, ebenso wie später seiner „Lactonregel“, die gleichfalls eine Korrektur im Sinne des Verschiebungssatzes hat erleiden müssen^{20–22}.

Der Verschiebungssatz des optischen Drehungsvermögens lautet:

„Analoge Verbindungen gleicher Konfiguration, die unter entsprechenden Bedingungen beobachtet werden können, erleiden eine gleichsinnige Veränderung ihrer Drehung, wenn einander entsprechende, möglichst im nahen Ultraviolett absorbierende Substituenten derart abgewandelt werden, daß eine große Drehungsänderung verursacht wird.“

Der Satz wurde mehr und mehr zu einem sicheren Werkzeug der Konfigurationsforschung ausgestaltet. Sein Wert liegt darin, daß er Aussagen auch da erlaubt, wo die chemischen Übergänge wegen der *Waldenschen* Umkehrung versagen. Zum Vergleich der α -Aminosäuren mit den α -Oxysäuren wird die Carboxylgruppe abgewandelt (Salze, Ester, Amide, Dimethylamide, Phenylhydrazide usw.); zugleich wird die Amino- und Oxygruppe mit verschiedenen Säureresten (Acetyl, Benzoyl, Toluolsulfonyl) umgesetzt. Ordnet man die Derivate z. B. der L(+)-Milchsäure (Fleischmilchsäure) nach ihrer Drehung, so zeigt sich, daß der eine Antipode des Alanins, und zwar der natürliche V, derselben Ordnung folgt, der andere ihr entgegenläuft. Unebenheiten

¹⁸ *K. Freudenberg, F. Brauns und H. Siegel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 193 (1923).

¹⁹ *K. Freudenberg und L. Markert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1753 (1925).

²⁰ *K. Freudenberg*, Stereochemie, S. 709.

²¹ Weitere Richtigestellung von *Hudsons* Regeln: *K. Freudenberg*, S. B. Heidelberger Akad. Wiss. **1930**, 14. Abh.

²² *K. Freudenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 177 (1933).

kommen stets vor, jedoch läßt sich bei einander nahestehenden Oxy- und Aminosäuren stets der konfigurative Zusammenhang erkennen²³⁻²⁵. Auf diesem Wege wurde die Konfiguration der Glucosaminsäure und Chondrosaminsäure — sie sind D-Aminosäuren — festgestellt und damit der Aminozucker selbst²⁶. *O. Lutz* und *Br. Jirginsons* sowie *P. Pfeiffer* und *W. Christleit* haben diese Ableitung später erweitert.

Zu den α -Halogenfettsäuren (z. B. VI) führt folgender Weg: Sie lassen sich durch Vergleich der Milchsäure anschließen und untereinander leicht ordnen^{27, 28}. Die α -Azidosäuren (z. B. VII) fügen sich ihnen widerspruchsfrei ein. Durch Hydrierung entstehen aus den Azidosäuren ohne Gefahr der Umkehrung die entsprechenden Aminosäuren, womit die Halogen-säuren an diese und die Oxysäuren erneut angeschlossen sind²⁹.

Nachdem die Konfiguration der Mandelsäure und des Alanins bekannt war, konnte durch Synthesen die Carbinolgruppe des Ephedrins VIII

	PCl ₅	SOCl ₂	KOH	Ag ₂ O Ag ₂ CO ₃	HNO ₂	Tosyl- milch- säure - NH ₂	NH ₃	NOCl
Milchsäure Äpfelsäure			↑	↑	↑			
Mandelsäure	o	o	o ↑	↑	↑			
Chlorpropionsäure Chlorbernsteinsäure	↓ o	↓		o		o		↑ ↑
Phenylchlor- essigsäure ³⁴	↓	↓			o		o	↑
Alanin Asparaginsäure						↓	↓ o	o o
Phenylamino- essigsäure							↓ ↓	
Alaninester Asparaginsäure- ester								

²³ *K. Freudenberg* und *F. Rhino*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1547 (1924).

²⁴ *K. Freudenberg* und *A. Noe*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2399 (1925).

²⁵ *K. Freudenberg* und *M. Meister*, Ann. Chem. **518**, 86 (1935).

²⁶ *K. Freudenberg*, S. B. Heidelberger Akad. Wiss. **1931**, 9. Abh.

²⁷ *K. Freudenberg* und *L. Markert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2447 (1927).

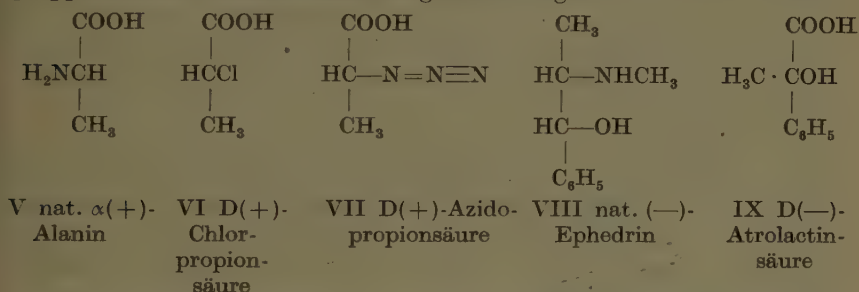
²⁸ *K. Freudenberg* und *A. Luchs*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1083 (1928).

²⁹ *K. Freudenberg* und *I. Bumann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2380 (1930).

mit der Mandelsäure³⁰, die Aminogruppe mit dem Alanin³¹ in Beziehung gesetzt werden.

Vielfach untereinander verstrebt, führten die Bestimmungen an Oxy-, Amino- und Halogensäuren zu einem widerspruchsslosen Schema, das die Grundlage für die weitere Bearbeitung der *Waldenschen* Umkehrung gegeben hat^{27, 28, 32, 33}; denn jetzt konnte ausgesagt werden, wann Umkehrung eintritt und wann nicht. In der Tabelle (S. 540) wird eine Übersicht über diese Ergebnisse mitgeteilt.

Aus der Übersicht geht hervor, daß sich die Reihe der Milchsäure und Äpfelsäure übereinstimmend verhält, während die Mandelsäuregruppe in den meisten Fällen umgekehrt reagiert.



Durch optischen Vergleich mit der Mandelsäure konnte die Konfiguration der Atrolactinsäure IX ermittelt werden³³, hier ist der Schritt vom sekundären Hydroxyl (der Mandelsäure) zum tertiären (der Atrolactinsäure) gelungen. Dieser Sonderfall dürfte jedoch die Grenze der Anwendbarkeit des optischen Verschiebungssatzes bedeuten.

Unbefriedigend war, daß der Verschiebungssatz trotz seiner Bewährung noch nicht erklärt war. In einer Zusammenarbeit mit *Werner Kuhn* hat dieser sichere Grundlagen für den Satz wie auch für den inzwischen aufgefundenen Entfernungssatz der optischen Superposition geschaffen. Zunächst wurden, insbesondere aus Ester und Dimethylamid der α -Azidopropionsäure, durch Messung der Absorption und Drehung im Ultraviolett die Drehungsbeiträge der Azidogruppe und der abgewandelten Carboxylgruppe ermittelt³⁵; hieraus wurde die Vizinalregel abgeleitet: „Die durch Abwandlung eines Substituenten hervor-

³⁰ *K. Freudenberg, E. Schoeffel und E. Braun, J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 234 (1932). — Vgl. *R. Roger, Biochem. Z.* **230**, 327 (1931). — *K. Freudenberg, ibid.* **245**, 238 (1932).

³¹ *K. Freudenberg und F. Nicolai, Ann. Chem.* **510**, 223 (1934).

³² *K. Freudenberg und O. Huber, Ber. deutsch. chem. Ges.* **58**, 148 (1925).

³³ *K. Freudenberg, J. Todd und R. Seidler, Ann. Chem.* **501**, 199 (1933).

³⁴ Zu der Umwandlung von Phenylchloroessigsäure mit Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen siehe *G. Senter und H. Drew, J. Chem. Soc. London* **107**, 638 (1915).

³⁵ *W. Kuhn, K. Freudenberg und I. Wolf, Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 2367 (1930).

gerufene Drehungsänderung besteht zum größten Teil in der Änderung der Bandenanisotropie dieses Substituenten, zum geringen Teil in einer durch die Änderung der Vizinalwirkung hervorgerufenen Modifikation der Drehungsbeiträge der übrigen Substituenten.“

Hierdurch hat der Verschiebungssatz seine experimentelle und theoretische Begründung gefunden. Andere Fassungen der Vizinalregel³⁶ beziehen die Entfernung vom Asymmetriezentrum ein, in der die Änderung vorgenommen wird: „Die Drehungsänderung einer Absorptionsbande ist um so bedeutender, in je größerer Nähe an der betreffenden chromophoren Stelle des Moleküls die chemische Veränderung vorgenommen wird.“ Damit ist der Entfernungssatz des optischen Drehungsvermögens von *L. Tschugajew*³⁷ begründet, der besagt, daß die molekulare Drehung einer Substanz um so weniger beeinflusst wird, in je größerem Abstand vom Asymmetriezentrum eine chemische Änderung vorgenommen wird.

Mit der Feststellung, daß eine sterische Änderung einer chemischen gleichzusetzen ist³⁸, wird das gesamte Gebiet der optischen Superposition einbezogen. Der Entfernungssatz der optischen Superposition lautet: „In Verbindungen mit mehreren Asymmetriezentren beeinflussen sich die einzelnen Drehungsbeiträge um so weniger, je weiter die Asymmetriezentren auseinanderliegen³⁹.“

Damit ist das Wesen der optischen Superposition erkannt und ihre Anwendung in enge Schranken gewiesen. Während z. B. die Beziehungen von Galactosiden zu Glucosiden eine rechnerische Erfassung erlauben (*Hudson*), versagt sie völlig bei der Mannose; denn bei ihr ist, im Vergleich zur Glucose, die sterische Veränderung an Atom 2 (also Atom 1 benachbart), bei Galactose dagegen an Atom 4^{21, 22, 40}.

Der Entfernungssatz der Superposition hat sich in der Polysaccharidchemie sehr bewährt, insbesondere bei der Feststellung, daß in der Cellulose die Einheiten gleich und nicht alternierend gebunden sind^{40, 41}. Die Drehung der Cellulose und ihrer Spaltstücke setzt sich zusammen aus der Drehung der beiden Endstücke und der wechselnden Anzahl der Mittelstücke^{41a}. Die chemisch veränderten Stellen sind voneinander genügend entfernt, so daß die optische Superposition streng gilt.

³⁶ *W. Kuhn und K. Freudenberg*, Natürliche Drehung der Polarisations-ebene in *Eucken-Wolf*, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. VIII, Abschn. III, S. 107 ff. Leipzig. 1932. Dort auch weitere Literatur.

³⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 360, 1775, 2451 (1898); **34**, 606 (1901).

³⁸ *K. Freudenberg und W. Kuhn*, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 703 (1931).

³⁹ *K. Freudenberg*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76 A**, 82 (1943).

⁴⁰ *K. Freudenberg*, Stereochemie, S. 662. 1932.

⁴¹ *K. Freudenberg, K. Friedrich u. I. Bumann*, Ann. Chem. **494**, 41 (1932).

^{41a} Anwendung auf Amylase und Maltodextrine sowie Xylan und Xylo-dextrine: *W. J. Whelan, J. M. Bailey und P. J. Roberts*. J. Chem. Soc. London **1953**, 1293.

Das Bisherige zeigt, daß Verbindungen mit sekundären Carbinolen unter sich und mit den Zuckern auf chemischem Wege in Beziehung gebracht werden können. Dasselbe gilt für die Aminoverbindungen (mit sekundärem C an der Aminogruppe) und Verbindungen von Halogenen mit sekundärem C. Aber unter sich sind diese drei Gruppen bisher nicht auf chemischem Wege verknüpft worden. Wie dies mit Hilfe des optischen Verschiebungssatzes möglich war, ist geschildert worden. Berücksichtigt man die Grenzen, die dem Verschiebungssatz durch seine Herleitung aus der Vizinalregel gezogen sind⁴², so arbeitet er zuverlässig.

Einen anderen Weg hat *J. Timmermanns* eingeschlagen⁴³ und *A. Fredga*⁴⁴ sowie *J. Porath*⁴⁵ weitergeführt. Von einander entsprechenden Oxy- und Aminosäuren oder ihren Derivaten werden Schmelzpunktdiagramme aufgenommen. Das L-Oxysäurederivat gibt mit dem der L-Aminosäure ein Eutektikum, mit dem der D-Aminosäure ein Maximum, das die Bildung eines Quasiracemats anzeigt. Das Verfahren hat die Verknüpfung der Oxy-, Amino-, Halogen- und Mercaptosäuren ermöglicht und die gleichen Ergebnisse gebracht wie das optische Verfahren. Da es auf Molekülform und Raumerfüllung aufgebaut ist, hat es einen etwas anderen Geltungsbereich als das optische Verfahren und erlaubt, den tertiären Kohlenstoff anzugehen. So konnte, wenn auch auf Umwegen, die Methylbernsteinsäure mit der Äpfelsäure in Beziehung gesetzt werden.

Ein weiteres Verfahren haben *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg* angegeben⁴⁶. Sie vergleichen die physikalischen Konstanten der beiden racemischen Dichloräpfelsäuren mit dem Racemat und der Mesoform von Dichlorbernsteinsäure und Weinsäure (Traubensäure und Meso-weinsäure) und entscheiden, welche Dichloräpfelsäure racemoid und welche mesoid ist.

Die drei geschilderten, auf dem Vergleich physikalischer Eigenschaften beruhenden Verfahren haben zu widerspruchsfreien Ergebnissen geführt. Dennoch sind sie mit einer Entscheidung behaftet, die vom Ermessen abhängt, denn es dürfen nur „analoge“, „geeignete“ Vergleichssubstanzen „in gewissen Grenzen“ verwendet werden. Deshalb ist die chemisch-präparative Ableitung als Bestätigung nicht zu entbehren.

⁴² *K. Freudenberg* und *H. Biller*, Ann. Chem. **510**, 230 (1934).

⁴³ *J. Timmermanns* und *M. J. Heuse*, Bull. soc. chim. Belgique **40**, 105 (1931). — *J. Timmermanns* und *J. v. d. Haegen*, ibid. **42**, 448 (1933).

⁴⁴ *A. Fredga*, Svedberg-Festschrift, S. 261. Uppsala. 1944 (hier ältere Literatur); Ark. Kemi (Mineral. Geol.) **24** A, Nr. 32 (1947); Acta Chem. Scand. **1**, 371 (1947); **3**, 208 (1949).

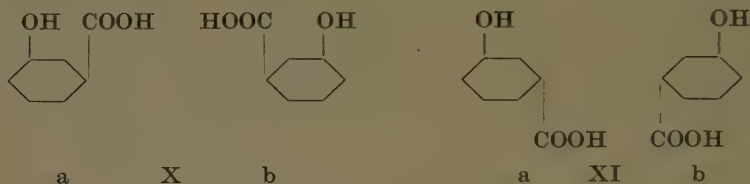
⁴⁵ *J. Porath*, Ark. Kemi (Mineral. Geol.) **1**, 385 (1949); **2**, 525 (1950); **3**, 163 (1951).

⁴⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 483, 405 (1928).

Eine Erweiterung der chemischen Methodik ist tatsächlich möglich, wenn zu der gewöhnlichen Konfigurationsbestimmung die cis-trans-Konfiguration in Ringen herangezogen wird⁴⁷.

Eine Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) z. B. bildet eine cis- und eine trans-Form; jede ist ein Racemat. Wenn in einem der Antipoden die Konfiguration der Hydroxylgruppe bekannt ist, so ist entschieden, ob sie durch die beiden a- oder die beiden b-Formen ausgedrückt ist.

Ob die cis- oder die trans-Form X oder XI vorliegt, entscheidet die Fähigkeit von X, ein Lacton zu bilden. Damit ist die Konfiguration



des die Carboxylgruppe tragenden tertiären Kohlenstoffatoms festgelegt. Wenn jetzt zu der entsprechenden optisch-aktiven 3-Carboxy-adipinsäure oxydiert werden kann, ist ihre Konfiguration eindeutig bestimmt.

Ein erster Versuch auf dieser Grundlage wurde durchgeführt bei der α -Methyl- α,δ -dioxy-adipinsäure⁴⁸. Sie bildet 2 Racemate, deren eines ein Dilacton liefert und sich somit als racemoide Form zu erkennen gibt. Damit sind das sekundäre und tertiäre Carbinol aufeinander bezogen.

Ein weiterer Fall konnte verwirklicht werden⁴⁹⁻⁵¹ an der Dihydroshikimisäure XII, die eine Hexahydrogallussäure ist. Die Konfiguration der 3 Carbinole ist von *H. O. L. Fischer* und *G. Dangschat*⁵² ermittelt worden (XII). Die Carboxylgruppe steht in cis-Stellung zum paraständigen Hydroxyl, mit dem sie ein δ -Lacton bildet. Über eine 5-Oxy-3-carboxy-adipinsäure wurde daraus die rechtsdrehende 3-Carboxy-adipinsäure XIII⁵⁰ und aus ihr der einfachste optisch-aktive Kohlenwasserstoff, das rechtsdrehende Methyl-äthyl propyl-methan oder 3-Methyl-hexan der Konfiguration XIV gewonnen⁵¹.

⁴⁷ K. Freudenberg, Stereochemie, S. 689. 1932.

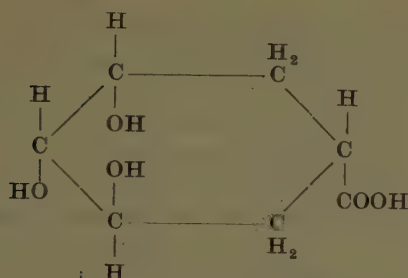
⁴⁸ K. Freudenberg, W. F. Bruce und E. Gauf, Ann. Chem. 510, 206 (1934).

⁴⁹ K. Freudenberg, H. Meisenheimer, J. T. Lane und E. Plankenhorn, Ann. Chem. 543, 162 (1940).

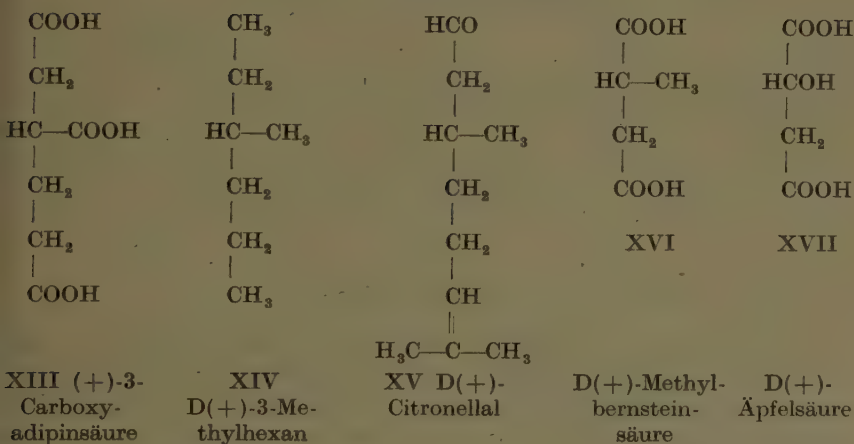
⁵⁰ K. Freudenberg und J. Geiger, Ann. Chem. 575, 145 (1952).

⁵¹ K. Freudenberg und W. Hohmann, Ann. Chem. 584, 54 (1953).

⁵² H. O. L. Fischer und G. Dangschat, Helv. Chim. Acta 17, 1200 (1934); 18, 1204, 1206 (1935); 20, 705 (1937). — G. Dangschat und H. O. L. Fischer, Biochim. Biophys. Acta 4, 199 (1950).



XII (—) Dihydroshikimisäure.



An diesen zentralen Kohlenwasserstoff ist durch ältere Arbeiten verschiedener Autoren der optisch aktive Amylalkohol (2-Methylbutanol-1), das Isoleucin, das Citronellal XV, das Pulegon und die Methylbernsteinsäure XVI auf chemischem Wege angeschlossen.

Fredga hatte auf seinem Wege für die Methylbernsteinsäure XVI dieselbe Konfiguration erschlossen. Sie entspricht der D(+)-Äpfelsäure XVII. Damit ist die Anwendbarkeit des Verfahrens von *Timmermanns* und *Fredga* erwiesen.

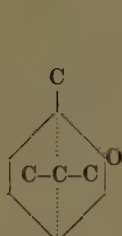
Im (+)-Campher XVIII (Carbonylgruppe rechts oben geschrieben) liegt die Brücke hinter der „Ebene“ des 6-Ringes und das Methyl davor. Dies läßt sich auf chemischem Wege⁵³ aus dem nunmehr konfiguratив aufgeklärten 2-Methylbutanol-(1) im Einklang mit *Fredga* ableiten.

Im (—)-Menthon (XIX; Carbonyl unten rechts) ist die Konfiguration der beiden asymmetrischen Gruppen unabhängig voneinander auf chemischem Wege bestimmt worden⁵³. Die Methylgruppe steht vor, die Isopropylgruppe hinter der Ringebene. Die auf physikalischem Wege ermittelte trans-Stellung ist somit auf chemischem Wege bestätigt.

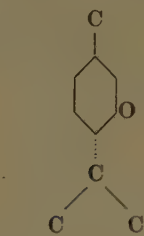
⁵³ K. Freudenberg und W. Lwowski, Ann. Chem. (im Druck).

Das Citronellal bildet den Schlüssel für die Zuordnung der Steroide zu dem System der Glucose, die von *B. Riniker*, *D. Arigoni* und *O. Jeger*⁵⁴ sowie von *J. W. Cornforth*, *J. Youhotsky* und *G. Papják*⁵⁵ mit diesem Terpenaldehyd in Beziehung gesetzt worden sind. Die bisher übliche Schreibweise der Steroide bleibt bestehen.

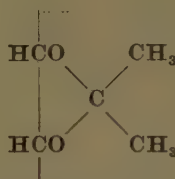
Auf dem kombinierten Verfahren der Konfigurationsermittlung beruht auch ein Beweis für die Konfiguration der α -Glucoside⁵⁶. *P. Brigl*⁵⁷ sowie *H. H. Schlubach*⁵⁸ haben gefunden, daß die Monoaceton-glucose XX zu einem merkwürdigen Acetat XXI aufgespalten werden kann. Die



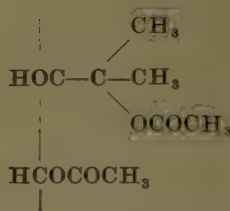
XVIII



XIX



XX



XXI

(+)-Campher (—)-Menthon Monacetonglucose

Monoacetonglucose ist eine Furanose; hier ist demnach ein 5-Ring an einen zweiten angebaut, was nur in cis-Stellung möglich ist. Die Glucosidgruppe hat also dieselbe Konfiguration wie Carbinol 2. Die Verbindung XXI gehört der mehr nach rechts drehenden Art der Glucoside an, die man α -Glucoside nennt. Dies ist ein Beweis für die immer schon angenommene Konfiguration der α - und β -Glucoside und der α - und β -Glucose selbst.

Das Konfigurationssystem *Emil Fischers* ist auf der willkürlichen Festsetzung aufgebaut, daß am Atom 5 der (+)-Glucose und damit am mittleren C-Atom des (+)-Glycerinaldehyds III (senkrecht geschrieben höchste Oxydationsstufe oben, höchste Reduktionsstufe unten) die beiden benachbarten C-Atome unter der Schreibebene, H und OH über der Schreibebene liegen. Steht das Hydroxyl rechts, so liegt die D-Form vor [D(+)-Glycerinaldehyd].

Bemühungen, die absolute Konfiguration zu ermitteln, haben übereinstimmend ergeben⁵⁹, daß der von *E. Fischer* willkürlich gewählte

⁵⁴ *Helv. Chim. Acta* **37**, 546 (1954).

⁵⁵ *Nature* **173**, 536 (1954).

⁵⁶ *K. Freudenberg* und *K. v. Oertzen*, *Ann. Chem.* **574**, 37 (1951).

⁵⁷ *P. Brigl* und *W. Zerrweck*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 936 (1933).

⁵⁸ *H. H. Schlubach*, *W. Rauchenberger* und *A. Schultze*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 1248 (1933).

⁵⁹ *J. M. Bijvoet*, *A. F. Peerdeman* und *A. J. van Bommel*, *Nature* **168**, 271 (1951). — *A. F. Peerdeman*, *A. J. van Bommel* und *J. M. Bijvoet*, *Proc. Akad. Amsterdam, Ser. B* **54**, 16 (1951). — *W. Kuhn*, *Z. Elektrochem.* **56**,

Ausdruck die absolute Konfiguration richtig wiedergibt. Damit stellen alle an das System der Glucose angeschlossenen Raumformeln die absolute Konfiguration dar.

Fragen der Konstellation (mit der freien Drehbarkeit zusammenhängende Raumformen) stehen in naher Beziehung zur Konfiguration. Sie sind wesentlich gewesen bei der Aufklärung⁶⁰ der *Schardinger*-Dextrine aus Stärke als Cycloglucane mit 6, 7 und 8 Glucoseeinheiten vom Maltose-typ. Sie liegen in der sogenannten Wannenform vor, ebenso wie die inzwischen bestätigte Spiralforn⁶¹ in der Kette der Amylose.

506 (1952). — *W. W. Wood, W. Fickett und J. G. Kirkwood*, J. Chem. Physics 20, 561 (1952).

⁶⁰ *K. Freudenberg und M. Meyer-Delius*, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1596 (1938). — *K. Freudenberg, E. Plankenhorn und H. Knauber*, Ann. Chem. 538, 1 (1947). — *K. Freudenberg und F. Cramer*, Ber. dtsh. chem. Ges. 83, 296 (1950).

⁶¹ *K. Freudenberg, E. Schaaf, G. Dumpert und Th. Ploetz*, Naturwiss. 27, 850 (1939); *K. Freudenberg und H. Boppel*, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 609 (1940).

Schmelzentropie und Widerstandsverhältnis am Schmelzpunkt einiger mehrwertiger Metalle*.

Von

A. Knappwost.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. April 1954.)

Eine aus der Elektronentheorie der Metalle ableitbare Beziehung zwischen Widerstandsverhältnis am Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie wird als eine solche zwischen Widerstandsverhältnis und Schmelzentropie gedeutet. Sie erweist sich entgegen bisherigen Befunden auch bei den Metallen Zink, Blei und insbesondere Aluminium, dem man eine Sonderstellung einräumen zu müssen glaubte, als sehr gut erfüllt.

Die Meßergebnisse wurden mit einer neuen Methode der Widerstandsmessung (Druckguß-Einbettverfahren) gewonnen, bei welcher der die bisherigen Messungen häufig stark störende Einfluß des Volumsprunges am Schmelzpunkt ausgeschaltet wird.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist so gut, daß stärkere Abweichungen von der abgeleiteten Beziehung als Kriterium für einen Anstieg der Leitfähigkeits-elektronenkonzentration und damit für eine Änderung der Koordinaten beim Übergang in den flüssigen Zustand anzusehen sind.

Ein bei vielen elementaren Metallen schon früher¹ erkannter Parallelismus zwischen Schmelzwärme und Widerstandsverhältnis am Schmelzpunkt $\frac{\varrho_n}{\varrho_{\text{fest}}}$ läßt sich leicht zu einem solchen zwischen Widerstandsverhältnis und Schmelzentropie erweitern, der vom Standpunkt der *Matthiessenschen* Regel von vornherein naheliegender erscheint².

* Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *F. v. Hauer*, *Ann. Physik* **51**, 189 (1916).

² *A. Knappwost*, *Habilitationsschrift*, *Techn. Hochschule Karlsruhe* (1943).

Die Betrachtung der Wechselwirkung der Leitfähigkeitsselektronen mit den Gitterschwingungen liefert in der Elektronentheorie der Metalle für die elektrische Leitfähigkeit σ den Ausdruck

$$\sigma = \frac{e^2}{m} \frac{M \Theta^2}{T} \cdot \frac{n_l}{n} \cdot \varphi, \quad T \gg \Theta. \quad (1)$$

Dabei wird ein schwingender Gitterbaustein der Masse M als harmonischer Oszillator betrachtet, wodurch die charakteristische Temperatur Θ in die Gleichung kommt. In Gl. (1) ist ferner e die Elektronenladung, m die Elektronenmasse, $\frac{n_l}{n}$ die Zahl der Leitfähigkeitsselektronen pro Atom, T die absolute Temperatur und schließlich φ ein unter anderem die Wellenzahl enthaltender Faktor, der nach *Fröhlich*³ monoton mit der Kernladungszahl abfällt und für den der gleiche Autor eine empirische Beziehung angegeben hat. Für die folgenden Überlegungen benötigen wir, da sich alle anderen Faktoren bei der Bildung des Widerstandsverhältnisses $\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}} = \frac{\sigma_{fest}}{\sigma_{fl}}$ fortheben, nur die Proportionalität zwischen σ einerseits und $\frac{n_l}{n}$ und Θ^2 anderseits. Es ist

$$\sigma = \text{prop} \frac{n_l}{n} \Theta^2 \quad (2)$$

eine Beziehung, die sich auf

$$\sigma = \text{prop} \Theta^2 \quad (3)$$

reduziert, wenn sich die Leitfähigkeitsselektronenkonzentration beim Phasenübergang fest-flüssig nicht ändert. Ist nun die *Debye*-Temperatur für den Festkörper Θ_{fest} und für die Schmelze Θ_{fl} , wobei man aus der Definitionsgleichung für die *Debye*-Temperatur

$$h \nu_g = k \cdot \Theta \quad (4)$$

erkennt, daß wegen der kleineren Bindungskraft im flüssigen Zustand und der dadurch niedrigeren Grenzfrequenz ν_g gelten muß $\Theta_{fest} > \Theta_{fl}$, so folgt aus Gl. (3)

$$\left(\frac{\sigma_{fest}}{\sigma_{fl}} \right)_{Sm} = \left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}} \right)_{Sm} = \left(\frac{\Theta_{fest}}{\Theta_{fl}} \right)^2. \quad (5)$$

Θ ist über die Zustandssumme Z des linearen harmonischen Oszillators mit der freien Energie pro Atom f verknüpft

$$f_{fest} = k \cdot T_s \ln Z_{fest} + f_{0fest} \quad (6)$$

bzw.

$$f_{fl} = k \cdot T_s \ln Z_{fl} + f_{0fl}.$$

³ H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle. Berlin. 1936.

Hierin bedeutet k die *Boltzmannsche* Konstante, und das Auftreten des Summanden $f_{0\text{fest}}$ bzw. $f_{0\text{fl}}$ erklärt sich daraus, daß das Atom in der Gleichgewichtslage schon diese Energie besitzt.

Für das Zweiphasengleichgewicht fest-flüssig ersetzen wir die Gleichgewichtsbedingung der Gleichheit der chemischen Potentiale

$$\mu_{\text{fest}} = \mu_{\text{fl}} \quad (7)$$

unter Vernachlässigung der Volumarbeit durch

$$F_{\text{fest}} = F_{\text{fl}} = N_L f_{\text{fest}} = N_L \cdot f_{\text{fl}} \quad (8)$$

(N_L : *Loschmidtsche* Zahl) oder

$$f_{\text{fest}} = f_{\text{fl}}. \quad (9)$$

Da $N_L (f_{0\text{fest}} - f_{0\text{fl}})$, wenn wir wieder die Volumeffekte vernachlässigen, gleich der Schmelzenthalpie $L_p = N_L \cdot l_p$ ist, wobei l_p als „Schmelzwärme pro Atom“ bezeichnet werden möge, ergibt sich aus Gl. (6)

$$\frac{Z_{\text{fl}}}{Z_{\text{fest}}} = e^{\frac{l_p}{k T_s}}. \quad (10)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, daß alle Atome mit der einheitlichen, durch Gl. (4) gegebenen Grenzfrequenz ν_g schwingen, berechnet sich die Zustandssumme für den linearen harmonischen Oszillator zu

$$Z = \sum e^{\frac{n \cdot h \nu_g}{k T}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \nu_g}{k T}}}. \quad (11)$$

Für $k T \gg h \nu_g$ folgt nach Reihenentwicklung der Exponentialfunktion und Abbrechen nach dem zweiten Gliede

$$Z = \frac{k T}{h \nu_g} \quad (12)$$

und für den räumlichen Fall

$$Z = \left(\frac{k T}{h \nu_g} \right)^3 \quad (13)$$

Am Schmelzpunkt T_s ist dann

$$\frac{Z_{\text{fl}}}{Z_{\text{fest}}} = \left(\frac{\nu_{g\text{fest}}}{\nu_{g\text{fl}}} \right)^3 = e^{\frac{l_g}{k T_s}}, \quad (14)$$

woraus für das Widerstandsverhältnis am Schmelzpunkt unter Berücksichtigung von Gl. (3) schließlich folgt

$$\frac{\varrho_{\text{fl}}}{\varrho_{\text{fest}}} = \frac{\sigma_{\text{fest}}}{\sigma_{\text{fl}}} = e^{\frac{2}{3} \frac{l_g}{k T_s}}. \quad (15)$$

Diese Gleichung ist schon früher in ähnlicher Weise von *Mott*⁴ abgeleitet worden. Durch Erweiterung des Exponenten mit N_L wird daraus

$$\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}} = e^{\frac{2}{3} \frac{S_p}{R}} \quad (16)$$

Mit Gl. (16) ist die gesuchte Beziehung zwischen Widerstandsverhältnis am Schmelzpunkt und Schmelzentropie S_p gefunden. Es ist bemerkenswert, daß nur die Gaskonstante R , aber außer S_p keine weitere für den betreffenden Stoff charakteristische Größe in die Gleichung eingeht. Ersetzen wir das Widerstandsverhältnis durch den Widerstandssprung am Schmelzpunkt $\frac{\Delta\varrho}{\varrho_{fest}}$, so ergibt sich

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_{fest}} = \frac{2}{3} \frac{S_p}{R} + \frac{2}{9} \frac{S_p^2}{R^2} + \frac{4}{81} \frac{S_p^3}{R^3} + \dots \quad (17)$$

und wegen der schnellen Konvergenz der Reihe bei den kleinen Werten des Exponenten in Gl. (16) in erster Näherung Proportionalität zwischen Widerstandssprung und Schmelzentropie. Ein solcher Zusammenhang war schon früher von uns ausgesprochen worden⁵. Die wesentliche Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. (16) und (17) ist die, daß die Leitfähigkeitselektronenkonzentration $\frac{n_l}{n}$ beim Übergang in die Schmelze konstant bleibt. Die vereinfachende Annahme, daß alle Atome je einer Phase mit der konstanten *Debye*-Grenzfrequenz schwingen, scheint sich dagegen nach unserer Ansicht nicht schwerwiegend auszuwirken, da bei der Quotientenbildung ein Korrekturfaktor, der die Mitwirkung des gesamten Schwingungsspektrums berücksichtigen müßte, wenigstens in erster Näherung herausfällt. Während die Beziehungen (15) oder (16) bei den einwertigen Metallen sich als recht gut erfüllt erwiesen haben, haben sich bei der Anwendung der Gleichungen auf zwei- und dreiwertige Metalle größere Diskrepanzen ergeben, so daß der Gültigkeitsbereich der Gleichungen im Hinblick auf die gemachten Vereinfachungen doch als begrenzt erschien. Wir zeigen im folgenden, daß im Gegensatz zu der bisherigen Meinung auch bei den von uns untersuchten Metallen Zink, Blei und insbesondere dem dreiwertigen Aluminium, dem *Perltz*⁶ wegen des auffallend kleinen Widerstandsverhältnisses von 1,6 eine Sonderstellung einräumen zu müssen glaubte, die abgeleiteten Gleichungen sehr gut erfüllt sind; so daß ihr Gültigkeitsbereich sehr viel weiter gehen dürfte, als bisher angenommen wurde.

Die Durchsicht der von *Perltz* zusammengestellten Meßergebnisse über das Widerstandsverhalten bei den verschiedenen Metallen führt

⁴ *N. F. Mott*, Proc. Roy. Soc. London **146**, 465 (1934).

⁵ *A. Knappwost*, loc. cit. Anm. 2.

⁶ *H. Perltz*, Phil. Mag. **7**, 1148 (1926).

zu dem Verdacht, daß in vielen Fällen der Einfluß des relativ kleinen Volumensprunges beim Schmelzen bzw. Erstarren auf das Meßergebnis unterschätzt wurde. Während wir bei den vorangegangenen Rechnungen diesen vernachlässigen konnten und mit der freien Energie, statt, wie es nötig gewesen wäre, mit der freien Enthalpie rechnen konnten, darf man das bei der Bestimmung des Widerstandsverhältnisses nicht tun. Beim Erstarren der Metalle verteilt sich nämlich der Volumverlust Δv nicht gleichmäßig auf Länge und Querschnitt des metallischen Leiters und setzt damit die Widerstandskapazität $\int \frac{dl}{q}$ nicht etwa nur um $\frac{1}{3} \frac{\Delta v}{v_{\text{fest}}}$ herauf, sondern kann den Leiter an manchen Stellen scharf einschnüren, so daß sich völlig entstellte Meßwerte für das Widerstandsverhältnis ergeben können.

Experimentelle Methodik.

Abgesehen von den Untersuchungen an Zink, das mit der von uns beschriebenen Kraftmethode⁷ vermessen wurde, bei der ebenfalls durch richtige Führung des Wärmefflusses bei der Abkühlung der Schmelze der auf den Volumsprung zurückgehende Erstarrungslunker an eine solche Stelle verlegt wird, an der er das Meßergebnis nicht beeinflusst, wurde eine neu entwickelte Methode (Druckguß-Einbettmethode) zur Widerstandsbestimmung angewendet.

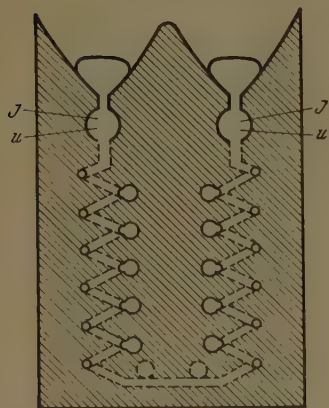


Abb. 1. Hohlform zur Aufnahme der Metallwendel mit Reservoiren zur Ausschaltung der Erstarrungskontraktion.

Der Widerstand wurde nach dieser neuen Methode im flüssigen wie im festen Zustand an einer schraubenförmigen Drahtwendel gemessen, die durch Ausgießen einer Hohlform mit dem flüssigen Metall hergestellt wurde. Diese Hohlform entstand durch Einbetten eines Wachsmodells der Drahtprobe in eine keramische Einbettmasse (Quarz mit verseifendem Äthylsilikat als Bindemittel) und späteres Ausbrennen dieses Wachsmodells. Wie Abb. 1 zeigt, sitzt bei unserer Methode jeder Windung der Hohlform ein etwa kugelförmiges Reservoir auf, das den elektrischen Widerstand der Metallprobe nicht beeinflusst und dessen für die Abkühlungsgeschwindigkeit maßgebende spezifische Oberfläche (Oberfläche pro Volumen) kleiner ist als die der zugeordneten Windung. Außerdem wurden die Reservoire alle nach der Achse des Einbettmassenzylinders verlegt. Ihr Inhalt blieb also bei der Abkühlung am längsten flüssig, so daß beim Erstarren des Metalles in den Windungen Schmelze aus diesen Reservoiren nachgesaugt werden konnte. Die Wirksamkeit dieses Verfahrens ließ sich nach der Freilegung der Drahtwendel nach dem Abschluß der Messungen gut erkennen: Alle Reservoire

⁷ A. Knappwost, Z. Elektrochem. 56, 594 (1952); 57, 618 (1953).

enthielten den Erstarrungslunker; die Drahtwindungen dagegen waren satt ausgefüllt und lunkerfrei.

Der elektrische Widerstand ergab sich durch Strom- und Spannungsmessung. Die Stromelektroden, ebenso die Spannungssonden tauchten in Kugeln des metallischen Leiters ein, die sich an den Enden der Drahtwendel befanden (Abb. 1). Wegen des großen Querschnittes konnte der Widerstand dieser Kugeln vernachlässigt werden. Aus dem gleichen Grunde spielte eine Verunreinigung durch das Elektrodenmaterial (Cr-Ni-Draht) keine

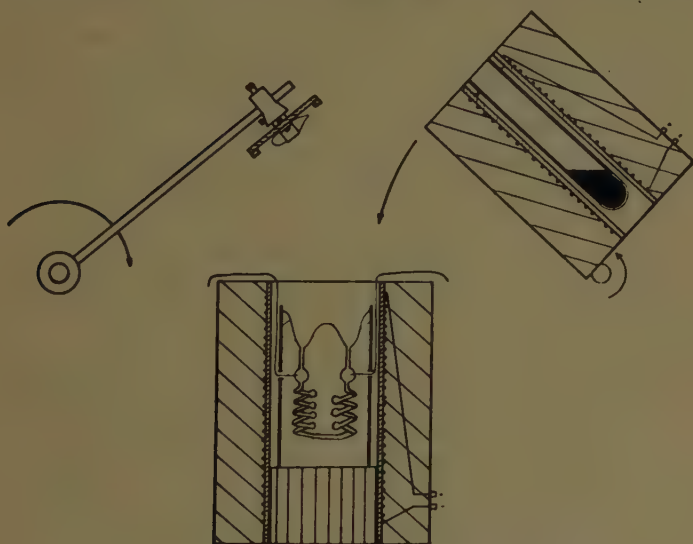


Abb. 2. Versuchsanordnung zur Druckguß-Einbettmethode schematisch.

Rolle. Wegen der Unabhängigkeit der Strom- und Spannungselektroden voneinander wurden die Stromübergangswiderstände, wie man leicht übersieht, nicht mitgemessen. Bei der Spannungsmessung waren eventuelle Übergangswiderstände wegen der sehr großen Instrumentenwiderstände ohne Belang.

Zur Füllung der Hohlform wurde das in einem *Tammann*-Tiegel in einem kippbaren elektrischen Ofen vorgeschmolzene Metall zunächst auf die Gußmulde des stark vorerhitzten Einbettmassenzylinders gegossen (Abb. 2). Beim Ausschaben der Gußmulde aus dem kompakten Einbettmassenzylinder blieb eine sattelförmige Erhebung ausgespart, die einen Kurzschluß der beiden Leiterenden durch das flüssige Metall verhinderte. Da die Schmelze, meistens durch Oberflächenspannungskräfte gehalten, in die Gußkanäle der Hohlform nicht von selbst einfloß oder diese beim selbständigen Einsickern nicht satt zu erfüllen pflegte, wurde durch Aufpressen eines ebenfalls schwenkbaren Deckels auf die Gußmulde ein Druckguß dadurch erreicht, daß eine unter dem schwenkbaren Deckel befestigte, mit CCl_4 gefüllte Gelatine kapsel über der Gußmulde platzte und der Dampfdruck des CCl_4 das flüssige Metall in die Hohlform preßte.

Die Temperatur des metallischen Leiters war durch die Temperatur des Einbettmassenkörpers vorgegeben. Bei sehr langsamer Abkühlung bzw.

Aufheizung, die in allen Fällen eingehalten wurde, blieb der Temperaturgradient im Einbettmassenzylinder sehr klein. Dadurch wurde erreicht, daß die Metallwendel in jedem Zeitpunkt über ihre ganze Ausdehnung eine nahezu konstante Temperatur besaß.

Zur Verhinderung der Oxydation befand sich die ganze Anordnung in einem evakuierten Stahlkessel. Die notwendigen Schwenk- und Kippoperationen ließen sich von außen über abgedichtete Achsen durchführen.

Ergebnisse.

Blei: Abb. 3 gibt die ρ - T -Kurve wieder, die nach der neuen Methode an Blei von einem Reinheitsgrad von $> 99,99$ Gewichtsprozent erhalten

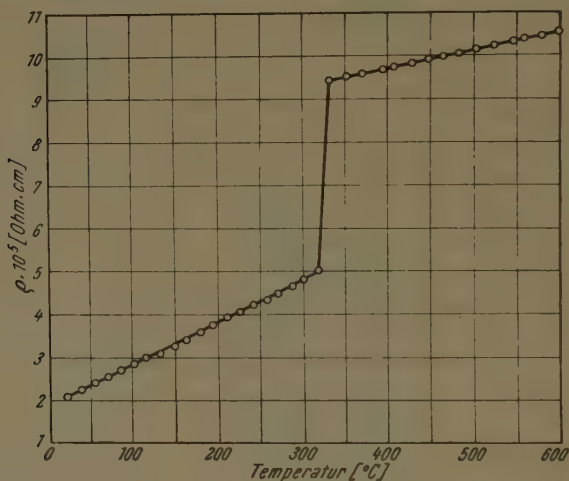


Abb. 3. ρ - T -Kurve von Blei im festen und flüssigen Zustand.

wurde. Im Gegensatz zu *Pietenpol* und *Miley*⁸ fanden wir bis zum Schmelzpunkt des Bleis einen nahezu linearen Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes, wie ihn auch Gl. (1) verlangt. Der manchmal beobachtete stärker als lineare Anstieg des Widerstandes schon mehr als 100° unter dem Schmelzpunkt scheint auf eine Zweiphasigkeit von nicht ganz reinem Blei zurückzuführen zu sein. Bildet die Verunreinigung mit dem Grundmetall ein eutektisches System, so werden, mit der eutektischen Temperatur beginnend, die Primärkristalle des Pb mit zunehmender Temperatur immer stärker von schlechter leitender Restschmelze umhüllt. Man kann quantitativ zeigen, daß die Widerstand-Temperatur-Kurve in solchen Fällen dicht unterhalb des Schmelzpunktes sich stärker krümmt. Die Erscheinung hat mit einem zunehmend stärkeren Platzwechsel im Festkörper unmittelbar vor dem Schmelz-

⁸ W. B. *Pietenpol* und H. A. *Miley*, *Physic. Rev.* **34**, 1588 (1929).

punkt nichts zu tun. Als Widerstandsverhältnis fanden wir an drei verschiedenen Proben

$$2,16; \quad 2,06; \quad 2,13.$$

Mittelwert: $\left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}}\right)_{exp} = 2,12$; nach Gl. (16) berechnet: $\left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}}\right)_{theor} = 2,08.$

Für die Berechnung des Wertes $\left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}}\right)_{theor} = 2,08$ legten wir einen Wert

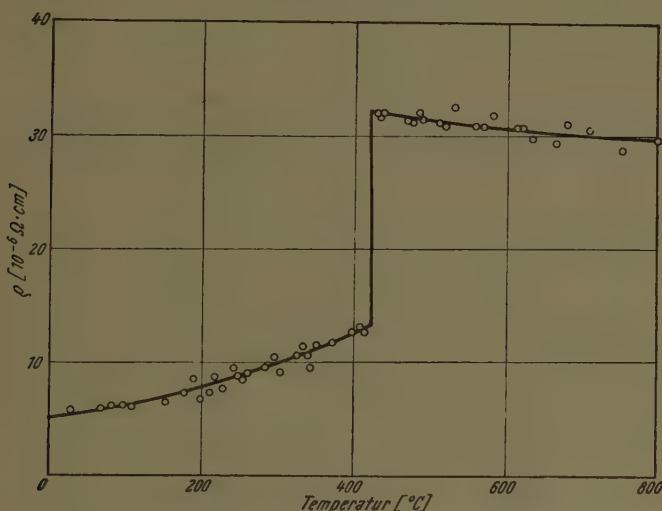


Abb. 4. ϱ - T -Kurve von Zink im festen und flüssigen Zustand mit Hilfe der Kraftmethode vermessen.

$L_p = 1310 \frac{cal}{Grammatom}$ zugrunde, der als Mittelwert in einem Tabellenwerk angegeben wird⁹. Aber auch dann, wenn wir den kleineren Wert

$L_p = 1224 \frac{cal}{Grammatom}$ zugrunde legen, den Magnus und Oppenheimer¹⁰

angeben, ist mit $\left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}}\right)_{theor} = 1,98$ die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Wert noch gut.

Zink: Auch diese Messungen wurden an einem sehr reinen Material mit einem Zinkgehalt von 99,995 Gewichtsprozent vorgenommen. Die verwendete Kraftmethode, die speziell für Metalle entwickelt worden war, die mit dem Tiegelmaterial stärker reagieren, liefert allerdings nicht so genaue Ergebnisse, weshalb wir der Krümmung der ϱ - T -Kurve des festen Zinks in Abb. 4 kein großes Gewicht beimessen. Die auffallend

⁹ D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin. 1943.

¹⁰ A. Magnus und F. Oppenheimer, Z. anorg. Chem. 168, 305 (1927).

flache, möglicherweise ein flaches Minimum durchlaufende ρ - T -Kurve des flüssigen Zinks finden wir aber auch in einer Zusammenstellung von *Borelius*¹¹ wiedergegeben. Das interessante Phänomen bedarf noch weiterer Untersuchungen. Aus der Kurve der Abb. 4 entnehmen wir ein Widerstandsverhältnis

$$\left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_{fest}} \right)_{exp} = 2,4 \quad \left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_{fest}} \right)_{theor} = 2,34 \text{ bzw. } 2,2.$$

Der erste nach Gl. (16) berechnete Wert basiert auf einer Schmelzenthalpie des Zinks von $1750 \frac{\text{cal}}{\text{Grammatom}}$, der zweite auf einer solchen

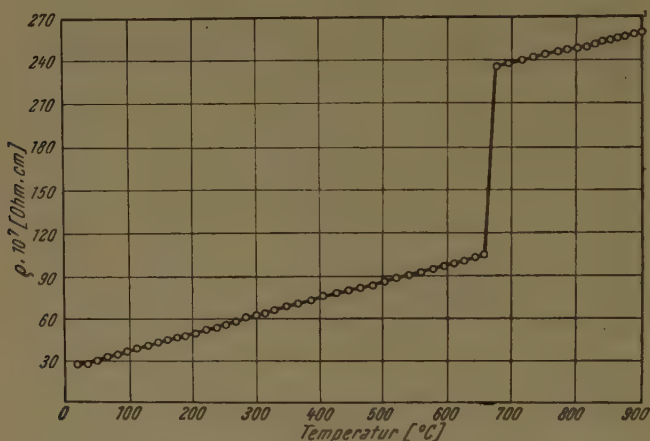


Abb. 5. ρ - T -Kurve von Aluminium im festen und flüssigen Zustand.

von $1,6 \cdot 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{Grammatom}}$. Beide Werte wurden in einem Tabellenwerk angegeben¹². Im Hinblick darauf, daß das Zink eine merkliche Anisotropie der Leitfähigkeit zeigt, ist das Metall zur Prüfung der Theorie nicht sehr gut geeignet. Immerhin ist die Übereinstimmung des gemessenen und der berechneten Werte befriedigend.

Aluminium: Bei diesem Metall war die Differenz zwischen Theorie und Experiment mit $\left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_{fest}} \right)_{exp} = 1,6$ und $\left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_{fest}} \right)_{theor} = 2,0$ besonders groß. Da uns einerseits sehr reines Aluminium mit einem Gehalt von 99,999 Gewichtsprozent Aluminium zur Verfügung stand, andererseits sichere L_p -Werte nach einer Arbeit von *F. E. Wittig*¹³ vorlagen, war

¹¹ *Borelius*, Beitrag in *G. Masing*, Handbuch der Metallphysik, Bd. I, 1. Leipzig. 1935.

¹² *H. Staude*, Physikalisch-chemisches Taschenbuch. Leipzig. 1945.

¹³ *F. E. Wittig*, Z. Metallkunde **43**, 158 (1952).

hier eine schärfere Prüfung der Theorie und der Frage, ob dem Aluminium bezüglich seines elektrischen Verhaltens in der Schmelze eine Sonderstellung einzuräumen ist, möglich (Abb. 5).

An zwei Proben, die wiederholt bei fallender und steigender Temperatur vermessen wurden, ergab sich $\left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}}\right)_{exp} = 2,37$ bzw. 2,25. Als Mittelwert $\left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}}\right)_{exp} = 2,31$; $\left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}}\right)_{theor} = 2,35$. Der Wert $\left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}}\right)_{theor} = 2,35$ ist mit einer Schmelzenthalpie des Aluminiums $L_p = 2475 \frac{cal}{Grammatom}$ berechnet worden¹⁴.

Wie die Ergebnisse zeigen, erweist sich die Gl. (16) trotz der verschiedenen Vernachlässigungen und Vereinfachungen als überraschend gut erfüllt. Diese Vereinfachungen bestanden darin, daß wir anstatt mit dem ganzen Schwingungsspektrum mit der *Debyeschen* Grenzfrequenz ν_0 rechneten, daß wir ferner einen harmonischen Oszillator betrachteten, obgleich Anharmonizitätsglieder zu berücksichtigen gewesen wären, und daß wir schließlich bei der Entwicklung der *e*-Funktion in eine Reihe diese nach dem zweiten Glied abbrachen. Diese Vereinfachungen heben sich bei der Quotientenbildung offenbar in erster Näherung fort. Die Bedeutung der Beziehung zwischen Widerstandssprung am Schmelzpunkt und Schmelzentropie dürfte vor allen Dingen darin bestehen, daß stärkere Abweichungen von dem theoretisch zu erwartenden Wert Hinweise auf eine Änderung der Leitfähigkeits-elektronenkonzentration und damit auf eine Änderung der Koordination beim Übergang in die Schmelze liefern.

Bei diesen Untersuchungen erfreute ich mich der Mitarbeit von Herrn cand. phys. *G. Bühler*, der die Messungen an Pb und Al ausführte.

¹⁴ *F. E. Wittig*, loc. cit.

Zeolithische Alkaligermanate*.

Von

H. Nowotny und A. Wittmann.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. April 1954.)

Auf Grund von Abbaukurven wird der Nachweis erbracht, daß es sich beim Na-Metagermanat-Heptahydrat — wie schon vermutet — um $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, also um ein „saurer“ Orthogermanat handelt.

Abbauversuche an isotypen Alkaligermanaten der Bruttoformel $\text{MH}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$ lassen eindeutig auf zeolithischen Charakter schließen. Die Verbindungen können durch Kationenaustausch ineinander übergeführt werden. Aus diesem Sachverhalt sowie den röntgenographisch gewonnenen Ergebnissen wird ein Strukturvorschlag entsprechend einer Idealformel $\text{M}_{0,86}\text{H}_{2,68}\text{Ge}_2\text{O}_{5,72}$ abgeleitet.

Die Kristallchemie der Germanate bietet schon vom Standpunkt der nahen strukturellen Beziehungen zu den Silikaten, Phosphaten und Arsenaten ein anziehendes Thema¹⁻³. Es kann aber auch erwartet werden, daß sich im Aufbau der Germanate das gegenüber Silikaten größere Radienverhältnis $r_{\text{Ge}^{4+}} : r_{\text{O}^{2-}}$ gelegentlich bemerkbar macht.

So ist vom GeO_2 selbst bekannt, daß in der Quarzform die Koordinationszahlen 4 und 2, im Rutiltyp jedoch 6 und 3 auftreten. Während im ersten Fall eine räumliche Vernetzung von Tetraedern besteht, verketten sich beim Rutiltyp $[\text{GeO}_6]^{8-}$ -Oktaeder an Kanten und Ecken.

Es interessiert ferner die Frage, in welcher Form das Wasser bei den Germanaten gebunden ist, denn an einigen von diesen konnte bereits der Typus „saurer“ Verbindungen nachgewiesen bzw. wahrscheinlich gemacht werden.

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ V. M. Goldschmidt, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1931, 184.

² W. Schütz, Z. physik. Chem., Abt. B 31, 292 (1936).

³ H. Nowotny und G. Szekely, Mh. Chem. 83, 568 (1952).

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Durch systematische Abwandlung der Kristallisationsbedingungen gelang es nunmehr, fehlerfreie, vermeßbare Kristalle bis zu 5 mm Kantenlänge herzustellen. Das optisch ermittelte Achsenverhältnis von 0,3735 : 1 : 0,4832 bestätigt vollkommen die röntgenographischen Daten³. Die Zusammensetzung wurde durch eine Halbmikroanalyse überprüft, wobei die Bestimmung des Germaniums nach der von F. Hecht und G. Bartelmus ausgearbeiteten Methode erfolgte⁴.

Mit diesen Kristallen war es möglich, Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen um die beiden noch fehlenden Achsen zu machen und so eine vollständige Flächenstatistik zu gewinnen. Gegenüber dem früheren Befund erhöht sich die Symmetrie zufolge der Auslöschung ($h\ 0\ l$) mit $l = 2n$. Vermessung wie Auslöschungen führen daher auf Holoedrie (D_{2h} ⁵).

Thermische Abbauversuche. Über die Art der Wasserbindung gaben Abbaukurven Aufschluß. Für diese, wie auch zur Ermittlung der Dampfdrucke benützten wir das klassische Tensieudiometer⁵. Die experimentellen Sättigungsdrucke zwischen 10 und 60° C (Abb. 1) sowie die daraus berechnete molare Dehydratationswärme $L' = 11,9$ kcal sprechen in diesem Gebiete für das Vorliegen von echtem Hydratwasser.

Entwässerungsversuche (mehrständiges Erhitzen der Proben bei verschiedenen Temperaturen) ergaben den in Abb. 2 dargestellten Verlauf. Der steile Anstieg oberhalb 45° C weist darauf hin, daß ein großer Teil des Wassers relativ leicht, der letzte Rest aber nur schwer abgegeben wird. Röntgenographisch stellt man gleichzeitig mit dem ersten Schritt

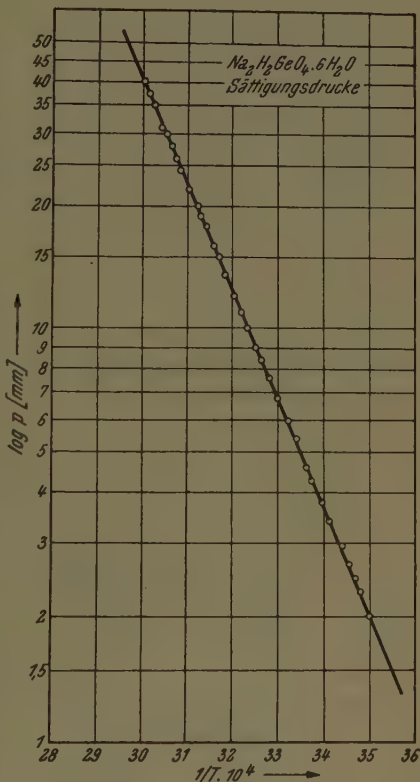


Abb. 1.

⁴ F. Hecht und G. Bartelmus, Mikrochem. 36/37, 466 (1950).

⁵ G. F. Hüttig, Z. analyt. Chem. 68, 241 (1925).

den Zusammenbruch des Kristallgitters fest. Eine quantitative Erfassung erlaubt die isotherme Entwässerung, bei welcher bereits *R. Schwarz* und *F. Heinrich*⁶ einen Druckabfall beobachteten. Die von uns bei

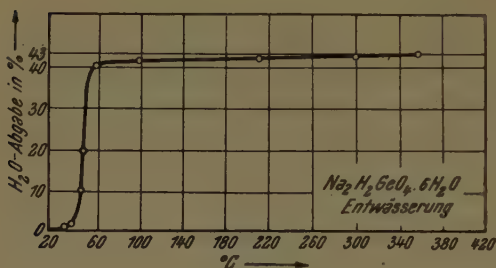


Abb. 2.

31°C aufgenommene Abbauisotherme geht aus Abb. 3 hervor. Nach Abgabe von 37,15% H₂O, entsprechend genau 6 Molen, fällt der Dampfdruck praktisch auf Null ab.

Die Formulierung dieses Germanats als $\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kann somit als gesichert gelten. Eine dazu analoge K-Verbindung ließ sich nicht

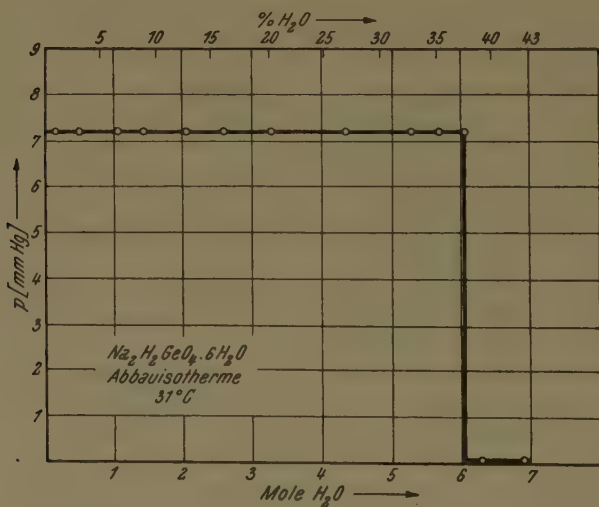


Abb. 3.

Reaktionen und Aufbau der isotypen Alkaligermanate ($\text{MH}_3\text{Ge}_2\text{O}_8$).

Diese Klasse von Verbindungen zeichnet sich durch mehrere Besonderheiten aus. Schon die Bildung des NH_4 -Germanats als Re-

⁶ *R. Schwarz* und *F. Heinrich*, Z. anorg. Chem. 205, 43 (1932).

aktionstyp: $A_{(\text{fest})} + B_{(\text{Gas})} = C_{(\text{fest})}$ durch Einwirkung von NH_3 - und H_2O -Dampf auf GeO_2 -Pulver (Quarzform) ist eigenartig. Man muß annehmen, daß hierbei die beträchtliche Löslichkeit von GeO_2 für H_2O , die je nach Vorbehandlung bei 25°C rund 0,5% betragen kann, für diesen Vorgang wesentlich ist. Das deutet darauf hin, daß das absorbierte Wasser den GeO_2 -Verband stellenweise aufsprengt und Zentren einer Germaniumsäure (Polysäure) bildet, die als aktive Stellen mit dem NH_3 unter Neutralisation reagieren.

Die hohe Stabilität dieser Alkalihydrogengermanate, auf die schon früher hingewiesen wurde⁷, geht aus der außerordentlich leichten Bildung und der mannigfachen Art ihrer Darstellung hervor. Bereits durch Verwitterung von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entsteht das entsprechende Na-Hydrogengermanat. Es fällt auch aus wäßrigen Lösungen von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nicht, wie *W. Pugh*⁸ annimmt, GeO_2 , sondern in der Hauptsache das stabile Germanat aus. Alle nachstehend angeführten Reaktionen sind glatt durchführbar; sie wurden in den einzelnen Stufen durch Röntgenaufnahmen verfolgt.

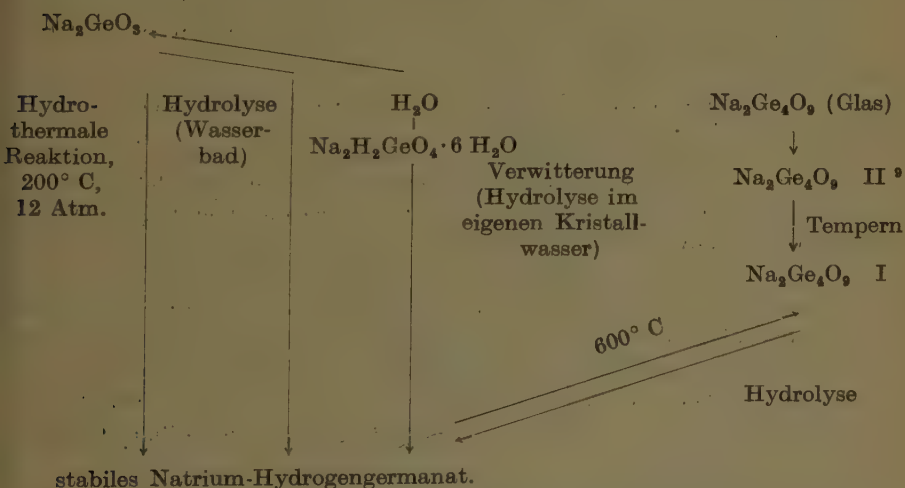


Tabelle 1 gibt die verschiedenen Methoden (X) zur Herstellung von Alkalihydrogengermanaten an.

Die Hydrolyse von K- und Rb-Tetragermanat zum Hydrogengermanat verläuft ohne Schwierigkeiten. Es genügt, diese Verbindungen 48 Stdn. am Rückflußkühler bei 100°C zu behandeln. Dagegen widersetzen sich

⁷ *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, *Mh. Chem.* **84**, 701 (1953).

⁸ *W. Pugh*, *J. Chem. Soc. London* **1926**, 2829.

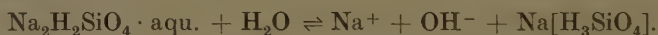
⁹ Die Modifikation II ist mit $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ und $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ isotyp; sie entsteht durch Abschrecken der Schmelze.

Tabelle 1.

Alkalion	Hydrolyse des M_2GeO_9	Hydrotherm. Synthese 200° C, ~ 12 atm.	Hydrolyse des $M_2Ge_2O_9$	Aus anderen Verbindungen
Li ⁺	X	X	X	—
Na ⁺	X	X	X	$Na_2H_2GeO_4 \cdot 6 H_2O$
NH_4^+	—	X	—	$GeO_2 + 25\% NH_3$
K ⁺	X	X	X	—
Rb ⁺	X	X	X	—
Cs ⁺	X	X	X	—

die beiden Modifikationen des $Na_2Ge_4O_9$ energisch einer Aufspaltung und die Hydrolyse vollzieht sich selbst im Einschlußrohr bei 150° C nur stufenweise. Erst nach mehrmaligem Öffnen und neuerlichem Ansatz mit Wasser reagiert die Masse zu Hydrogengermanat. Der Fortschritt der Hydrolyse läßt sich röntgenographisch besonders gut am Stärkerwerden der (100)-Interferenz beobachten.

Bezüglich der Bildung der Na-Verbindung durch Hydrolyse von $Na_2H_2GeO_4 \cdot 6 H_2O$ wird ein Vergleich mit den Reaktionen an Silikaten nahegelegt¹⁰, wie z. B.:



Ein Unterschied besteht darin, daß beim Germanat keine Monoverbindung, sondern ein höherkondensiertes System gebildet wird.

Umgekehrt findet auch die Depolymerisierung von $Ca_2Na_2[Si_3O_9]$ nur in Gegenwart von NaOH (20%) statt und führt bei 180° C gemäß: $Ca_2Na_2[Si_3O_9] + 2 NaOH + H_2O \rightarrow 2 CaNa[HSiO_4] + Na_2[H_2SiO_4]$ aus dem kettenförmigen Verband zu Monosilikaten; genauer gesprochen zu Monosilikaten, die über Wasserstoffbrücken vernetzt sind. Die Pektolithbildung, das heißt die Aufteilung von SiO_3 -Ketten zu einzelnen $[Si_3O_9]^{6-}$ -Ringern aus $Ca_2Na_2[Si_3O_9]$ geht nur unter Druck bei 200° C und wenig H_2O vor sich. Hingegen hydrolysiert das Monosilikat Ca_2SiO_4 wesentlich leichter nach



das heißt, die über H-Brücken vernetzten Anionen (Richtung zunehmender Kondensation) erhöhen die Stabilität.

Obzwar mit der Darstellung sämtlicher Alkalihydrogengermanate und dem Nachweis ihrer Isotypie die formelmäßige Zuordnung weitgehend gesichert war, fiel doch bei der Ermittlung des H_2O -Gehaltes auf, daß dieser besonders bei den Li- und Na-Hydrogengermanaten merklich oberhalb des theoretischen Wertes lag. Offensichtlich wird hier

¹⁰ E. Thilo und W. Miedreich, Z. anorg. Chem. 267, 76 (1951).

zusätzlich Wasser absorptiv gebunden, trotz Anwendung von P_2O_5 als Trockenmittel.

Um einen näheren Einblick zu erhalten, führten wir deshalb thermische Abbauprobversuche durch. Dazu wurden die Proben im Vakuumexsikkator 8 Stdn. lang über Silikagel getrocknet. Der Wassergehalt betrug dann

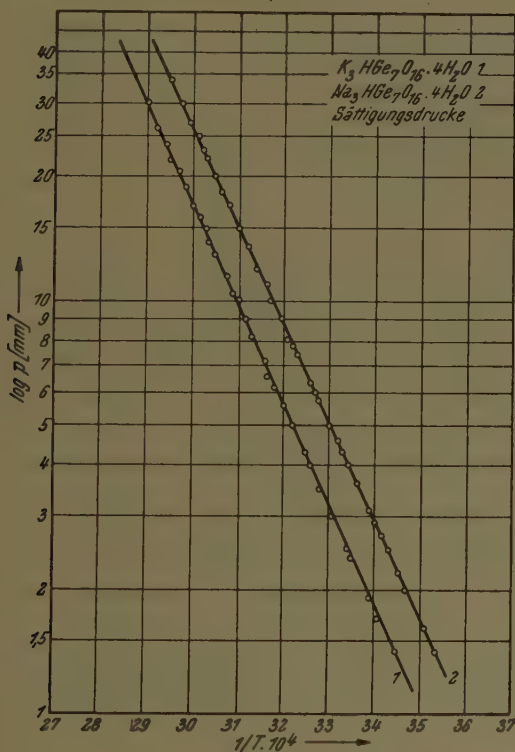


Abb. 4.

beim Na-Hydrogengermanat 12,5%, bei der entsprechenden K-Verbindung 9,3% (diese Werte waren auf $\pm 0,2\%$ reproduzierbar). An der Luft nehmen sie 1 bis 2% Wasser auf.

Die Auswertung der zwischen 10 und 70° C gemessenen Sättigungsdrucke (Abb. 4) liefert eine Dehydrationswärme von $L' = 11,1$ bzw. 10,9 kcal für die Na- bzw. K-Verbindung, die somit nur um wenig größer als die Verdampfungswärme des Wassers (10,75 kcal) ist. Dieser Befund sowie die Tatsache, daß die entwässerten Proben nach einiger Zeit wieder ihren ursprünglichen H_2O -Gehalt aufweisen, sprechen für locker gebundenes Kristallwasser (Zeolithwasser). Die Kinetik der

Wasseraufnahme für verschieden stark entwässerte Proben der K-Verbindung folgt aus Abb. 5.

Interessant ist dabei, daß durch die neuerliche Wasseraufnahme der Ausgangszustand zunächst nicht vollkommen wiederhergestellt wird; offensichtlich wird zu Beginn das Wasser nur absorbiert und erst nach längerer Zeit in das Gitter eingebaut. Durch Silikagel läßt sich im Vakuumexsikkator das Absorptionswasser allein entfernen.

Einen unmittelbaren Beweis für die verschiedenartige Wasserbindung in den Alkalihydrogengermanaten ergeben die Entwässerungskurven.

Bei der Entwässerung der Na-Verbindung (12stündiges Erhitzen der Proben) findet man 3 Stufen, die sich folgendermaßen erklären lassen (Abb. 6): Zunächst geht freibewegliches Wasser weg, oberhalb 100° C folgt festeingebautes Kristall- oder Zeolithwasser und schließlich das „saure“ (Hydrogen-) Wasser. Bei der K-Verbindung beobachten wir im wesentlichen 2 Stufen (Abb. 7). Eine genaue Aufteilung des Wassers auf die einzelnen Bindungsarten erlauben die

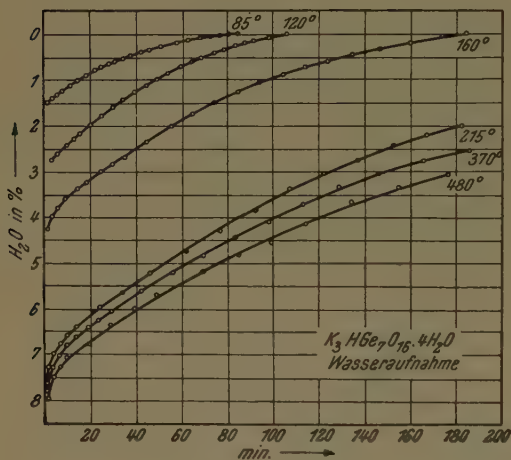


Abb. 5.

Kurven jedoch nicht, was in der zeolithischen Natur begründet ist.

Dieses Verhalten könnte z. B. gemäß $KHGe_2O_5 \cdot H_2O$ bzw. $NaHGe_2O_5 \cdot H_2O + 2 H_2O$ (leicht beweglich) gerade noch gedeutet werden. Allerdings scheint die tatsächliche Menge an stark gebundenem Wasser geringer zu sein.

Für den Abbau charakteristisch sind röntgenographische Untersuchungen. Dabei ändert sich das Röntgenogramm der K-Verbindung erst oberhalb 480° C, das heißt, das bis zu dieser Temperatur abgegebene Wasser ist kein Kristallwasser, sondern zeolithisch gebundenes. Dasselbe trifft auch für die Na-Verbindung zu. Um eine Änderung im Zustand infolge der raschen reversiblen Wasseraufnahme mit Sicherheit auszuschließen, wurden außerdem noch Hochtemperaturaufnahmen (350° C) gemacht. Derartige Proben, von welchen bereits mehr als die Hälfte des gesamten Wassers abgespalten war, weisen das gleiche Röntgenogramm auf wie die wasserhaltigen Ausgangssubstanzen. Man beobachtet jedoch bei 350° C eine Gitterschrumpfung von etwa 1,5% durch den Wasser-

austritt. Solche Kontraktionen an Zeolithen wurden auch von *W. D. Milligan* und *H. B. Weiser*¹¹ festgestellt.

Es ist somit gezeigt, daß bei diesen Germanaten, vom Konstitutionswasser abgesehen, die Wassermolekeln hinsichtlich ihres Bindungszustandes eine Mittelstellung zwischen koordinativ gebundenem Kristallwasser und freibeweglichem Zeolithwasser einnehmen. Der Wassermehrgehalt bei den beiden leichtesten Alkaliverbindungen kann in Einklang damit gebracht werden, daß die kleinen Li^+ - und Na^+ -Ionen noch genügend Raum für zusätzlichen Wassereinbau frei lassen.

Ganz allgemein kann man folgende Fälle von Wasserbindung unterscheiden:

Hydroxyd—Oxydhydrat—echtes Hydrat—Zeolith mit fest gebundenem Wasser—Zeolith mit teilweise fest gebundenem und teilweise beweglichem Wasser (Mischphase)—Absorptionswasser (Kapillarwasser)—Adsorptionswasser (Oberflächenwasser)—Wasser (Eis).

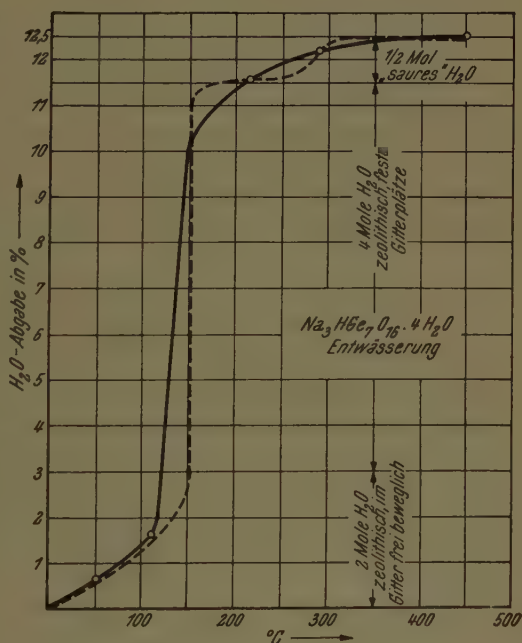


Abb. 6.

Im Grenzfall des Hydroxyds wird die H_2O -Molekel allerdings bereits zu einem (OH) -Baustein umgeformt. Von diesem ausgehend, ändert sich die Wasserbindung sukzessive in Richtung auf eine immer stärkere Wasseraggregation.

Auf Grund dieser Überlegungen prüften wir die Alkalihydrogengermanate auch auf die Fähigkeit zum Ionenaustausch. Zu diesem Zwecke wurde das K-Hydrogengermanat auf 350°C erhitzt, in einen mit P_2O_5 versehenen Vakuumexsikkator gebracht und darin einer NH_3 -Atmosphäre ausgesetzt. Untersucht man die Probe nach längerem Einwirken röntgenographisch, so findet man tatsächlich eine Verdrängung

¹¹ *W. D. Milligan* und *H. B. Weiser*, *J. Chem. Physics* **41**, 1029 (1937).

der K^+ -Ionen durch NH_4^+ -Ionen. An dieser Reaktion beteiligen sich entweder geringe Mengen von Absorptionswasser oder das Hydrogen-

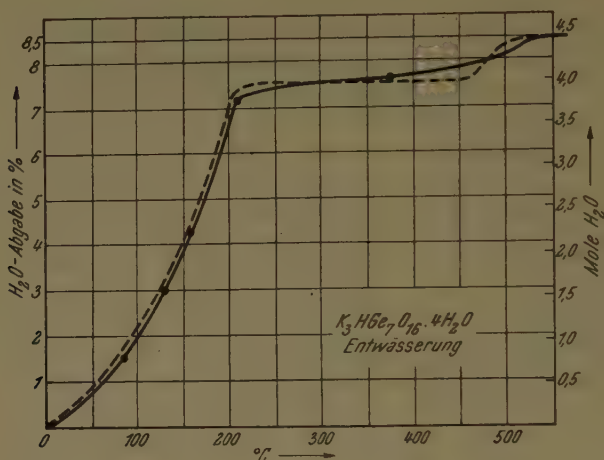


Abb. 7.

wasser selbst. Die NH_3 -Aufnahme kommt zum Stillstand, wenn alle K^+ -Ionen durch NH_4^+ -Ionen ersetzt sind (Abb. 8).

Bringt man Pulver der K-Verbindung in eine 25%ige NH_3 -Lösung und schüttelt die Aufschlämmung, so gelangt man nach Filtration und Trocknung zur NH_4 -Verbindung. Glüht man diese bei zirka $800^\circ C$, dann entsteht, wie zu erwarten, die Quarzmodifikation des GeO_2 , was durch Pulveraufnahmen bestätigt wird.

Umgekehrt kann das Ammonhydrogengermanat nach derselben Methode mit einer 1 n KCl-Lösung (gelindes Erwärmen, Aus-

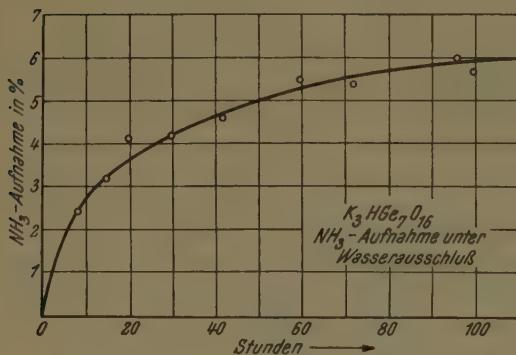


Abb. 8.

waschen des überschüssigen KCl und Trocknen) in das K-Hydrogengermanat übergeführt werden, woraus sich nach Glühen auf $800^\circ C$ erwartungsgemäß $K_2Ge_4O_9$ bildet.

Eine Folge dieser ausgeprägten Zeolitheigenschaften sind die teilweise schwankenden Analysenwerte und die wechselnden H_2O -Gehalte. Auch

die geringen Unterschiede in den Gitterkonstanten⁷ bei den verschiedenen Alkaligermanaten läßt sich mit der Annahme einer Zeolithstruktur am besten vereinbaren.

Die Struktur der stabilen Alkalihydrogengermanate.

Die Lösung des Problems gelang schließlich durch eine systematische Strukturdiskussion, in deren Verlauf schrittweise verschiedene Modelle durchgerechnet wurden.

Eine erste Entscheidung war zu fällen, ob die Elementarzelle der Verbindungsreihe, wie angegeben, tatsächlich einfach kubisch ist. Trotz großer Bemühungen scheiterte die Herstellung von Einkristallen, doch sprach auch eine Untersuchung der mikroskopisch kleinen Kristalle im polarisierten Licht für einen isotropen Aufbau. Eine Vergrößerung der Zelle gemäß einer Gitterkonstante $a_w' = a \cdot \sqrt{2}$ scheidet aus, da sich in diesem Falle die Pulveraufnahmen nicht mehr vollkommen indizieren lassen.

Die Struktur sollte also das zeolithische Verhalten, den Kationen-austausch sowie Wasserein- und -ausbau bei Erhaltung des Gerüsts zwanglos deuten, somit dreidimensionale Verkettung (wegen der kubischen Symmetrie) ergeben, darüber hinaus aber auch die starke (100)-Interferenz (Inseltyp im Sinne eines dichteren Komplexes) erklären.

Naheliegend wäre es, an $[\text{Ge}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ -Baugruppen zu denken, ähnlich wie beim P_2O_5 , in welchem aus Tetraedern gebildete $[\text{P}_4\text{O}_{10}]$ -Komplexe bestehen. Diese Bauelemente müßten dann über H-Brücken vernetzt sein. Das Innere einer solchen Gruppe bietet Platz für eine Wassermolekel.

Durch H-Brücken vernetzte Zeolithe sind insbesondere bei organischen Stoffen mehrfach bekannt. Dagegen hätte man hier wegen der elektrostatischen Kräfte zwischen den Alkaliionen und den zwei Komplexen $[\text{Ge}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ (je Elementarzelle) mit einer stärkeren Änderung in den Gitterabmessungen zu rechnen. Versuche, derartige Strukturen in den charakteristischen Raumsystemen T_1 oder T_d^1 (keine Auslöschungsgesetze) für das Gerüst zu rechnen, wozu sich wegen des geringen Streuvermögens der Li^+ -Ionen das Li-Hydrogengermanat am besten eignet, schlugen fehl. Ebenso kann eine Anordnung mit einem einzigen $[\text{Ge}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ -Komplex, ein aus 8 Tetraedern zusammengesessenes würfelförmiges Gebilde mit großem Hohlraum, mit der Intensitätsfolge auch nicht annähernd in Übereinstimmung gebracht werden.

Der Angelpunkt der weiteren strukturehemischen Betrachtung war demnach der von $Z = 4$ abweichende Wert, da die Dichten besonders sorgfältig gemessen wurden.

Stellt man sich vor, daß die Quarzform des GeO_2 bei der Aufnahme

von H_2O - und NH_3 -Molekeln zuerst in eine hochsymmetrische β -Cristobalit-Modifikation übergeht, so resultiert für diese fiktive, kubische Zelle eine bemerkenswert ähnliche Gitterkonstante ($7,5 \text{ \AA}$) wie die der Alkali-Hydrogengermanate. Bricht man, wegen $Z \neq 4$, die Germaniumionen in (000) heraus, so kann sich das verbleibende Gerüst nach innen ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$) verdichten. Wird ferner das beim K-Hydrogengermanat ziemlich gut bestimmbare Verhältnis von $\text{H}_2\text{O}_{\text{Konstit.}}$ zu $\text{H}_2\text{O}_{\text{Zeolith.}}$ berücksichtigt, so läßt sich folgende Formel aufbauen:



entsprechend *einem* Formelgewicht je Zelle oder einer Bruttoformel



Tabelle 2. Berechnete
Zahl der Formel-
gewichte.

Alkallion	Wert für Z
Li^+	0,99
Na^+	0,97
NH_4^+	0,98
K^+	0,98
Rb^+	0,99
Cs^+	1,01

Zu einer nur wenig abweichenden Formel gelangt man, sofern bei $\text{MH}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$ die tatsächlich berechnete Zahl $Z \sim 3,3$ eingesetzt wird. Bezieht man obige Bruttoformel wieder auf 2 Ge-Atomionen, so lautet die Idealformel:



Der Z -Wert liegt nunmehr für $\text{M}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sehr genau bei 1 (Tabelle 2).

Wir treffen in Übereinstimmung mit der Strukturgenetik in T_d^1 folgende Besetzung:

3 Ge in 3 c: $1/2 \ 1/2 \ 0, 1/2 \ 0 \ 1/2, 0 \ 1/2 \ 1/2$ wie beim β -Cristobalit.

Index	Alkallion					
	NH_4^+		K^+		Rb^+	
	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.
(532) }	3,8	m	4,0	ms—s	4,8	ms—m
(611) }						
(620)						
(433) }	2,9	ms	3,9	s	8,8	ms—m
(540) }						
(621) }						
(541)	0,8	ss—sss	1,2	sss	4,0	sss
(533)	8,5	m—mst	7,9	m	5,8	s
(622)	12,8	mst	14,5	m	21,8	ms

4 Ge in 4 c: $xxx, \overline{xx}x, \overline{xx}\overline{x}, \overline{xx}\overline{x}$ wie vorher, aber mit $x = 0,36$ bis $0,365$ anstatt $x = 0,25$.

12 O in 12: mit $x = 0,39$ und $z = 0,14$, etwa wie beim β -Cristobalit.

4 O in 4 c: mit $x = 0,63$; gegenüber der Cristobalitstruktur stark verschoben, Verdichtung der Packung um $1/2 \ 1/2 \ 1/2$.

4 O (H_2O) in 4 c: mit $x = 0,815$, festes Zeolithwasser.

1 H in 1 b: $1/2 \ 1/2 \ 1/2$.

Mit dieser Anordnung lassen sich die Interferenzen des Li-Hydrogengermanats (die Li^+ -Ionen streuen praktisch nicht) vollkommen wiedergeben (siehe Tabelle 3). Dadurch ist die Struktur des Gerüsts bestimmt (Abb. 9). In dieser Abbildung sind nur die vorne liegenden Ge-Atomionen markiert.

Es verknüpfen sich überraschenderweise Oktaeder- und Tetraedergruppen, also gewissermaßen eine Kombination der Rutil- mit der Quarzkonfiguration. Für weitere bewegliche oder feste Wassermolekeln stehen aber noch tetraedrische Punktlagen mit $x = 0,13$ bis $0,20$ zur Verfügung. Die systematische Zunahme der Intensitäten von $(h + k + l) = 2n$ mit zunehmendem Atomgewicht der Alkaliionen weist auf deren einheitliche Anordnung hin. Die angenommene Struktur hat nun ausgeprägte Kanäle in den 3 Achsenrichtungen. Bereits mit den Alkali positionen: $1/2 \ 00$, $0 \ 1/2 \ 0$, $00 \ 1/2$ gelingt eine grundsätzliche Wiedergabe des Intensitätsganges. Eine Schärfung der Parameterbestimmung führt interessanterweise zu der Annahme einer teilweise statistischen Verteilung der Alkaliionen in den Kanälen. Diese wird so vorgenommen: die Hälfte der Alkaliionen wie oben und die anderen auf den Plätzen $x00$, $\bar{x}00$, $0x0$, $0\bar{x}0$, $00x$, $00\bar{x}$ mit $x = 1/3$. Damit ergibt sich für die Pulveraufnahmen von NH_4^- , K- und Rb-Hydrogengermanaten eine höchst befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment¹² (Tabelle 4; $x_{\text{Ge}} = 0,36$). Desgleichen läßt sich die Cs-Aufnahme bezüglich der Intensitätsfolge erklären, nur streut das Cs-Hydrogengermanat bereits etwas schlechter. Ähnlich wie das Na-Hydrogengermanat war es nicht völlig rein zu erhalten; im übrigen stimmen die Intensitäten von Na- bzw. NH_4^- -Germanat wegen des praktisch gleichen Streuvermögens überein.

Mit den photometrisch bestimmten Intensitäten der Pulveraufnahme

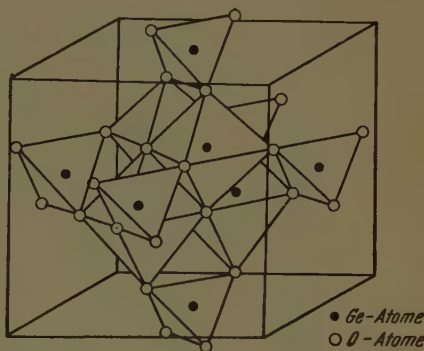


Abb. 9. Anionengerüst der zeolithischen Alkaligermanate (Elementarzelle).

¹² Es wäre unter Umständen möglich, mit der Raumgruppe T_1 , das heißt bei Heranziehung einer 12zähligen 0-Punktlage mit drei freien Parametern die Übereinstimmung noch weiter zu treiben.

Tabelle 3. Intensitätsberechnung für das Li-Hydrogermanat (CuK-Strahlung).

Index	Int. ber.	Int. beob.	Index	Int. ber.	Int. beob.
(100)	252,0	st	(431)	3,7	s
(100)	5,3	ss	(510)		
(111)	32	m	(333)		
(200)	6,2	s	(511)	7,5	ms—s
(210)	1,2	s—ss K	(432)		
(211)	55	mst—st	(520)	2,4	ss—sss
(220)	21,6	m—mst	(521)		
(221)	8,9	m	(440)	13,4	m—ms
(300)			(441)		
(310)			(522)		
(311)	25,6	mst	(433)	7,8	ms
(222)	30,0	mst	(530)		
(320)	7,2	s	(531)		
(321)	2,1	ss	(442)	3,8	s
(400)	4,5	ms—s	(600)		
(322)	3,5	s	(610)		
(410)	9,3	ms—s	(532)	1,4	sss
(330)			(611)		
(411)			(620)		
(331)	10,7	ms	(443)	3,4	s
(420)	3,5	s—ss	(540)		
(421)	10,6	ms	(621)		
(332)	3,7	ss	(541)	7,5	s—ms
(422)	3,2	ss	(533)		
(430)	4,6	s—ss	(622)		
(500)	10,8	ms	(541)	2,4	ss
			(533)		
			(622)	3,3	s
				3,2	s

des Ammonium-Hydrogermanats wurde eine *Patterson*- sowie eine *Patterson-Harker*-Synthese versucht. Trotz merklicher Unsicherheiten infolge der Koinzidenzen liefert die Aufsummierung von etwa 20 Gliedern eine Elektronendichteverteilung, die sich zwanglos mit dem ermittelten Strukturvorschlag deuten läßt. Die wenigen charakteristischen Abstände in der Projektion auf die (001)-Ebene scheinen durchwegs als Entfernungen der Maxima im *Patterson*-Diagramm auf.

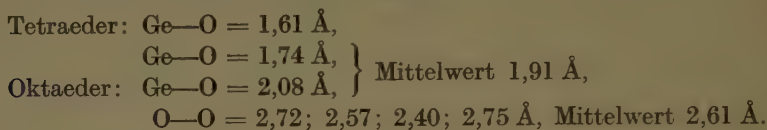
Besonders interessant ist die Lage des Konstitutionswasserstoffes. Er wird in (1/2 1/2 1/2) tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben und tritt hier koordinativ vierwertig auf. In dieser zweigabeligen Bindung („bifurcated“) steht der Wasserstoff in Resonanz zwischen je zwei Paaren von Sauerstoffatomen. Ein analoger Fall ist z. B. bei der α -Jodsäure gegeben¹³. Die Existenz der zu (HO₄) antitypen Gruppe (H₄O) konnte ebenfalls vor einiger Zeit nachgewiesen werden. Diese zweigabelige

¹³ M. T. Rogers und L. Helmholtz, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 278 (1941).

Tabelle 4. Intensitätsberechnung für Alkali-Hydrogen-germanate (CrK-Strahlung).

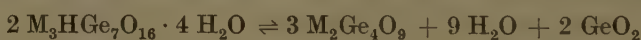
Index	Alkallion							
	NH ₄ ⁺		K ⁺		Rb ⁺		Cs ⁺	
	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.
(100)	87,0	sst	75,0	st	50,0	st	31,0	m
(110)	1,3	< ss	0,8	sss	0,0	—	0,0	—
(111)	9,1	ms	6,2	s	1,9	s—ss	3,9	s
(200)	4,4	s	6,8	s	15,4	ms—m	26,3	m
(210)	0,1	K	0,1	ss, K	0,0	K	0,5	s, K
(211)	26,5	st	29,0	mst	39,0	mst	49,0	mst
(220)	9,2	ms	12,8	m	18,4	m	25,2	m—mst
(221)	4,1	s—ms	4,9	ms	7,8	ms—s	11,1	ms
(300)								
(310)	10,0	m	10,0	m	9,0	ms—m	8,0	m
(311)	10,0	m	8,7	m	5,5	s—ss	3,9	ss
(222)	3,0	s—ss	3,2	s—ss	3,9	s	4,6	ss
(320)	0,4	ss	0,2	sss	0,1	—	0,6	—
(321)	2,0	s	2,2	s	2,9	s	3,7	ss
(400)	1,0	s—ss	0,8	sss	0,1	sss	0,0	—
(322)	3,9	s	4,1	s	4,7	s	5,4	s
(410)								
(330)	5,2	ms—s	6,1	ms	9,8	ms—m	13,7	ms
(411)								
(331)	1,1	s—ss	1,0	sss	0,7	< sss	0,5	—
(420)	5,0	ms	5,8	ms	8,9	m	12,1	s—ms
(421)	1,6	s—ss	1,6	sss	2,2	ss	2,5	—
(332)	1,5	< ss, K	1,4	sss	1,3	< sss	1,2	—
(422)	2,6	s	3,0	s	3,8	s—ms	4,8	ss
(430)	4,9	m	4,5	ms	3,3	ms	2,2	ss
(500)								
(431)	2,0	s—ss	2,0	ss	2,1	ss	2,6	sss
(510)								
(333)	3,8	ms	3,4	s	3,1	s	3,9	sss
(511)								
(432)	1,3	sss	1,2	—	0,9	ss	0,6	—
(520)								
(521)	4,9	ms	5,1	ms—s	6,6	ms—s	8,4	ss
(440)	10,1	m—mst	10,6	m	13,4	mst	15,9	s
(441)	6,4	m—ms	6,4	ms	6,9	ms	7,2	ss
(522)								
(433)	3,0	ms	2,8	s	2,4	ms—s	—	—
(530)								
(531)	3,6	m	2,1	s	0,7	s—ss	—	—
(442)	4,0	ms	5,5	s	8,9	ms—s	—	—
(600)								
(610)	1,2	ss	1,0	sss	0,2	sss	—	—

H-Brücke trägt noch mehr zur Abschließung des Komplexes um $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ bei und es löst sich der anscheinende Widerspruch (einerseits Vernetzung—Zeolith, anderseits Inseltypus) auf, indem der Inselkomplex über GeO_4 -Tetraeder nach 6 Seiten räumlich vernetzt wird. Dadurch entstehen besonders große Kanäle. Mit diesem Strukturmodell ist man in der Lage, das gesamte Verhalten dieser Verbindungen zu erklären. Die Abstände sind nachstehend angeführt:



Der Abstand $\text{O—H}_2\text{O}$ ist rund $2,5 \text{ \AA}$. Bei der oktaedrischen Umgebung befinden sich drei Sauerstoffatome merklich näher dem Germanium als die anderen drei ($2,08 \text{ \AA}$), welche gleichzeitig das Proton tetraedrisch umgeben. Die Abstände der Alkaliionen von den O-Ionen bzw. vom Wasser sind durchwegs sehr groß, in Übereinstimmung mit der Tatsache ihrer leichten Beweglichkeit in den Kanälen. Die Entfernung vom Alkaliion in $(1/2 \ 00)$ usw. zum H_2O beträgt rund $2,6 \text{ \AA}$ und verringert sich für die Nebenlagen. Neben 4 H_2O -Molekeln, die das Alkaliion umgeben, liegen in wesentlich weiteren Abständen noch 12 Sauerstoffatomionen. Im übrigen könnten bei den verschiedenen Alkaliionen hinsichtlich der Verteilung individuelle Verschiedenheiten bestehen.

Entsprechend der Idealformel wäre bei den Reaktionsgleichungen entweder mit der Beteiligung einer geringen Menge an GeO_2 gemäß:



oder Alkali nach der Gleichung:



zu rechnen. Selbst bei Bildung von GeO_2 entgeht dieses einer Beobachtung nicht allein wegen der geringen Menge, sondern auch weil es vom stets vorhandenen Alkali sofort in ein Germanat übergeführt wird. Durch Entwässern wird der dreidimensionale Verband des Zeoliths aufgesprengt. Dabei tritt das Proton unter Wasserbildung aus und bricht den Oktaederkomplex auf. Das Tetragermanat dürfte aus weniger stark vernetzten Komplexen bestehen, in Übereinstimmung mit seinem Verhalten bei der hydrolytischen Spaltung.

Wie alle Germanate mit hohem GeO_2 -Gehalt neigen auch die Schmelzen der Tetragermanate zur Glasbildung. Das Glas der K-Verbindung ist hellblau, das der Na-Verbindung grünlich gefärbt. Beide Gläser sind beständig, können aber durch Tempern zur Kristallisation gebracht werden.

Die Reaktionen bei den Germanaten: Hydrolyse von wenig kondensierten Formen (saure Monogermanate oder Tetragermanate) zu stark kondensierten Formen ($\text{MH}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$) verlaufen demnach ganz analog wie bei den Silikaten, und zwar bei komplexen Anionen (Tetragermanat) schwerer als bei isolierten Monogermanaten.

Ein Hinweis auf den polymeren Zustand von Germanatanionen in Lösungen findet sich bereits bei *A. Tchakirian*^{14*}, der die Existenz von $[\text{Ge}_5\text{O}_{11}]^{2-}$ -Gruppen annimmt. In neuerer Zeit vertritt auch *G. Carpeni*¹⁵ die Ansicht, daß in Germanatlösungen Kondensationsreaktionen stattfinden, die zu derartigen Anionen führen.

Die einer Metagermaniumsäure zugeschriebenen Dissoziationskonstanten, welche von *W. Pugh*¹⁶ potentiometrisch ermittelt wurden, beziehen sich zweifellos auf die Reaktionen der Monogermaniumsäure (H_4GeO_4). In jedem Falle ist die erste Dissoziationskonstante vergleichsweise mit dem Wert für die Monokieselsäure¹⁷ merklich hoch. Das trifft noch mehr für den von *W. A. Roth* und *O. Schwartz*¹⁸ gemessenen Wert von rund $1,2 \cdot 10^{-7}$ zu. Die Germaniumsäure ist daher nicht allein wegen der möglichen geringen Dissoziation des Monomeren schwach, sondern auch infolge der leichten Neigung zur Kondensation, was offenbar ein allgemeiner Gesichtspunkt in der Frage der Säurestärke sein dürfte. Dabei bilden sich Assoziate über Wasserstoffbrücken oder das Proton ist im Komplex — vergleiche die Struktur von $\text{M}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — sehr fest eingebaut. Für die Hydrolyse z. B. des Hydrogenmonogermanats folgt dann:

$$K_{\text{Hydr.}} = \frac{(\text{Polymer.}) \cdot ([\text{OH}'])^n}{([\text{H}_2\text{GeO}_4]^{2-})^m},$$

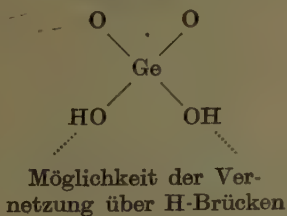
das heißt in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz bei

starker Alkalität

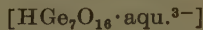


Bildung von
monomeren
Anionen

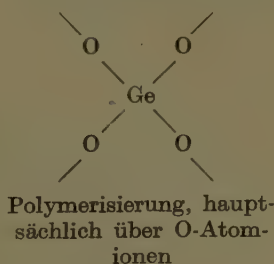
mittlerer Alkalität



neutraler Reaktion



oder ähnlicher Komplex



* Die Fußnoten 14 bis 18 befinden sich auf Seite 574.

So weiß man auch von den Silikaten, daß $[\text{HSiO}_4]^{3-}$ nur in ganz verdünnten Lösungen als Monomeres vorliegt¹⁰. Umgekehrt erfolgt mit Zunahme der $(\text{OH})'$ -Konzentration die Depolymerisierung.

¹⁴ A. Tchakirian, C. r. acad. sci., Paris 187, 229 (1928).

¹⁵ G. Carpeni, Bull. soc. chim. France 1948, 629.

¹⁶ W. Pugh, J. Chem. Soc. London 1929, 2000.

¹⁷ E. P. Flint, H. F. McMurdie und L. S. Wells, J. Res. Nat. Bur. Stand. 21, 617 (1938).

¹⁸ W. A. Roth und O. Schwartz, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 338 (1926).

Weitere Zusammenhänge im Perioden-System*.

Von

E. Schwarz-Bergkampff, Leoben.

(Eingelangt am 9. April 1954.)

Die wunderbare Anordnung der chemischen Elemente im Periodensystem nach ihren Atomgewichten und der Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens, wobei besonders die Wertigkeit der bekannten, stabilen Verbindungen maßgebend war, wurde im Laufe einer sehr interessanten Entwicklungsgeschichte getroffen, in der die Forscher *L. Meyer* und *D. Mendelejeff* die wesentlichsten Fortschritte erzielten¹. Dabei konnten bestimmte Voraussagen über damals noch unbekannte Elemente recht zutreffend gemacht und sowohl diese als auch die bald darauf gefundenen Edelgase leicht und sicher eingeordnet werden. Auch gewisse physikalische Eigenschaften der chemischen Elemente, wie das Atomvolumen, wurden in ihrer Periodizität als Bestätigung der richtigen Anordnung der Elemente herangezogen, bzw. wurden sie später in den Rahmen des Periodensystems eingetragen². Eine Vertiefung der Auffassung der chemischen Eigenschaften wurde aber erst erreicht, als extrem physikalische Äußerungen der Atome auf ihren inneren Aufbau zurückgeführt wurden, wie das zuerst in der grundlegenden Darlegung von *H. G. J. Moseley* über die neu entdeckten Röntgenspektren geschah³. Dadurch wurde der Aufbau der Atomhüllen durch Elektronen in verschiedenen Schalen und in verschiedenen Funktionszuständen richtig erkannt und ebenso die ersten Rückschlüsse über den Aufbau der Atomkerne gezogen⁴. Die

* Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *E. Rabinowitsch* und *E. Thilo*, Periodisches System. Stuttgart. 1930.

² *A. v. Antropoff* und *M. v. Stackelberg*, Atlas der physikalischen und anorganischen Chemie. Berlin. 1929. — *W. Meissner*, Chemischer Handatlas. Braunschweig. 1931. — *H. D. Hubbard*, Periodic Chart of the Atoms. Welch, Chicago. — *F. Dessauer* und *A. Loebenstein*, Neue Karte der Atome. Rascher, Zürich.

³ *I. B. N. Evans*, *H. G. J. Moseley*. Discovery, Nov. 1947. — *I. Koppel*, Der Bau der Atome und das periodische System. Leipzig. 1927.

Ordnungszahl der Elemente, der Zahl aller Elektronen in der Hülle entsprechend, und die Hauptquantenzahl der Schale, in der die letzten der betrachteten Elektronen angeordnet sind, ermöglichten auch recht genaue Aussagen über die energetischen Verhältnisse bei Elektronenübergängen und konnten nach Einführung gewisser physikalisch sinnvoller Verfeinerungen experimentell bestätigte und einfach formulierte genau zutreffende Werte für die Ionisierungsspannungen, die Elektronenbahnradien, die diamagnetischen Suszeptibilität und der Polarisierbarkeit berechnen lassen⁴.

In der gleichen Zeit wurden auf direktem experimentellem Wege nach der Auffindung der einfachen Kristallstrukturen durch Röntgenstrahlenbeugung alle Ionenradien nach Festlegung der Größe des Sauerstoffions bestimmt⁵. Diese praktisch unveränderlichen Ionenradien waren für die weitere Aufklärung komplizierter Strukturen von großer Bedeutung und vor allem für kristallchemische und geochemische Überlegungen. Daraus erhielt man auch technisch sehr bedeutsame Ergebnisse über das gemeinsame Vorkommen der Elemente mit etwa gleichen Ionenradien, die häufig auf Diagonalen im Periodensystem liegen und den durch die Lanthanidenkontraktion sehr ähnlich gewordenen Elementepaaren Zr—Hf, Nb—Ta usw. in immer weiter abgeschwächter Form. Auch ließ sich damit ein gewisses Verständnis für die geochemische Verteilung der Elemente gewinnen, wobei besonders die Metalle in ihrem Vorkommen als Oxyde (auch in Silikaten) deutlich getrennt sind von denjenigen, die vorwiegend als Sulfide vorkommen. Hier erscheint das Periodensystem in seiner ausführlichen langen Darstellung besonders geeignet, das diesbezügliche Verhalten der Metalle klar zum Ausdruck zu bringen⁶. Eine weitere Verfeinerung dieser Betrachtung ermöglichte sogar die Zuordnung der Elemente entsprechend dem Charakter ihres natürlichen Vorkommens⁷. Eine wesentliche und sehr charakteristische Ausnahme ist aber bei den Elementen Molybdän und Zinn zu bemerken, wobei das Molybdän in der Natur wesentlich auch als Sulfid vorkommt und zwischen lauter vorwiegend als Oxyde vorkommenden Elementen im Periodensystem eingeordnet ist, sowie das Zinn, das natürlich als Oxyd vorkommt und im Felde der Sulfide liegt.

Ein Verständnis für dieses allgemeine Verhalten ist aber nicht aus

⁴ K. W. F. Kohlrausch, Über ein natürliches System von Abschirmungskonstanten und effektiven Quantenzahlen. *Acta Physica Austriaca* **3**, 452 (1949).

⁵ V. M. Goldschmidt, Verteilungsgesetze der Elemente, I—IX. Oslo. 1923—1938.

⁶ W. Guertler und W. Leitgeb, Vom Erz zum metallischen Werkstoff. Leipzig. 1929.

⁷ E. Szadeczky-Kardoss, Darstellung des Periodischen Systems in Funktion der Ionenradien. *Acta Geologica Hung.* **1**, 227 (1952).

den im Periodensystem zusammengefaßten Aussagen, die das freie Atom betreffen, zu gewinnen. Hierfür ist es aufschlußreich, wenn man zusätzlich noch einige charakteristische Eigenschaften der Elemente im gegebenen makroskopischen Zustand in die Betrachtung mit einbezieht. Gerade bei den Metallen ließen sich über die Mischbarkeit und die Bildung von strukturellen und festeren Verbindungen einige Aussagen machen, wobei der hier zweifellos vorliegende besondere Bindungszustand berücksichtigt wurde⁸. Besonders wichtig erscheint im weiteren aber vor allem eine kennzeichnende Eigenschaft der Metalle und der anderen festen Elemente, nämlich die Art der magnetischen Suszeptibilität⁹. Nach den letzten, aber noch nicht immer vollständig übereinstimmenden Angaben sind alle Elemente, die über die linke Seite des Periodensystems verteilt sind, paramagnetisch, während die auf der rechten Seite angeordneten festen Elemente diamagnetisch sind. Als einzige sichere Ausnahme hierbei ist nur das paramagnetische weiße Zinn festzustellen, obgleich dieses Element sowohl im grauen Zustand als auch im Schmelzfluß diamagnetisch ist. Bemerkenswert ist diese Tatsache aber im Hinblick auf die extrem vorherrschende Sauerstoffverbindung des Zinns in den natürlichen Vorkommen. Während die chemische Sonderstellung der in der Natur auftretenden Bindung des Molybdäns nicht so ausgeprägt ist und keine so deutliche Erklärung finden kann.

Dieser erste Hinweis auf den sich auf das chemische Verhalten sehr wesentlich auswirkenden magnetischen Charakter der Metalle kann aber noch zu weiteren wichtigen Aussagen über das charakteristische Verhalten der schon lange in verschiedenen Gruppen unterteilten Metalle ausgedehnt werden. So werden die paramagnetischen Metalle gemeinsam mit der Kupfergruppe vielfach als echte Metalle bzw. Metalle 1. Art bezeichnet, während die übrigen diamagnetischen Metalle als Halbmetalle bzw. Metalle 2. Art bezeichnet werden¹⁰. Dies zeigt schon, daß eine Gruppe des Charakters der Metalle mit der Art der magnetischen Eigenschaften parallel geht, was sich legierungsmäßig in dem Existenzbereich der *Hume-Rothery*-Phasen ausdrückt, die meist mit stark diamagnetischem Charakter auftreten¹¹. Diese Betrachtungsweise kann

⁸ G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl. Leipzig. 1921. — H. Sieglerschmidt, Metalleigenschaften und Periodisches System. Metall u. Erz 40, 222 (1943). — H. Umstätter, Schlüpfrigkeit und Grenzphasenreibung. Die Technik 2, 171 (1947). — E. Schwarz-Bergkampff, Die Konstitution der Eisenlegierungen. Berg- u. Hüttenmänn. Mh. 94, 109 (1949).

⁹ H. G. Grimm und H. Wolff, Atombau und Chemie, im Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 1134. Berlin. 1933.

¹⁰ W. Klemm, Einige Probleme aus der Physik und der Chemie der Halbmetalle und der Metametalle. Angew. Chem. 62, 133 (1950).

¹¹ H. Nowotny u. a., Weitere magnetische Messungen an *Hume-Rothery*- γ -Phasen. Mh. Chem. 83, 1308 (1952).

besonders zur Kenntnis der technisch wichtigen Metalle beitragen, weil die unedlen Metalle mit extrem wertigkeitsbedingtem Verhalten auscheiden; jedoch können in manchen Fällen auch die nichtmetallischen Elemente einbezogen werden, wenn sie ihre besonderen chemischen Wirkungen nicht ausüben können. Die im Periodensystem in der Mitte angeordneten Edelmetalle verhalten sich auch entsprechend ihrer Gruppenzugehörigkeit nach dem magnetischen Verhalten.

Als auffälligste Eigenschaft der paramagnetischen Metalle ist die leichte Absorption und Bildung von Einlagerungsverbindungen mit kleinen Nichtmetallatomen festzustellen, die sehr deutlich an der Grenze zur Kupfergruppe verlorengeht¹². Der paramagnetische Grundcharakter spielt dabei eine wesentliche Rolle, denn z. B. beim Palladium nimmt die magnetische Suszeptibilität linear mit der Menge des absorbierten Wasserstoffes ab¹³. Danach zeigt sich, daß die von den paramagnetischen Metallen leicht aufgenommenen Atome H, B, C, N, die in die Zwischen-gitterplätze eingelagert werden, die dort befindlichen Bindungselektronen zu den Metallionen zurückdrängen, wo sie für die gegenseitige Spinabsättigung zur Verfügung stehen. Bei den diamagnetischen Metallen liegt dieses Bestreben der Elektronenaufnahme nicht vor, daher ist die Löslichkeit selbst von Wasserstoff praktisch unmerkbar und wohl nur beim Kupfer lassen sich unbeständige Wasserstoffverbindungen auf indirektem Wege herstellen¹⁴.

Aus diesem Bestreben heraus ist auch zu erklären, warum in erster Linie die paramagnetischen Metalle mit dem zur Verfügung stehenden Sauerstoff reagiert haben, wobei die großen Ionen dieser Metalle bevorzugt an Silizium-Sauerstoff-Aggregate gebunden wurden und außerdem noch an Halogene, während die diamagnetischen Metalle nur mehr mit dem chemisch schwächer wirkenden Schwefel vorliebnehmen konnten. Diese Hauptbindungen der Metalle in der Natur bedingen auch weiterhin die geochemische Aufteilung der Elemente auf die verschiedenen Geophasen sowie auf den Charakter der Lagerstätte und letzten Endes auf die Art der technischen Gewinnungsverfahren der Metalle^{6, 7}.

In ganz extremer Weise äußert sich aber auch der magnetische Charakter der Metalle in ihren katalytischen Eigenschaften. So sind die paramagnetischen Metalle sehr gute Katalysatoren, die besonders befähigt sind, die erwähnten Atome in gelöstem Zustande zur Reaktion zu bringen, auch wenn die Metalle sehr edel sind. Gerade die edlen

¹² G. Hägg, Gesetzmäßigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente. Z. physik. Chem., Abt. B 12, 33 (1931).

¹³ H. J. Emeleus und J. S. Anderson, Ergebnisse und Probleme der modernen Anorganischen Chemie. Berlin. 1940.

¹⁴ Siehe Anm. 9, S. 1027.

paramagnetischen Metalle können durch andere chemische Einwirkungen in ihrem katalytischen Verhalten nicht gestört werden und so ergibt sich die Sonderstellung des Pt als Prototyp eines Katalysators. Die diamagnetischen Metalle besitzen im allgemeinen keine katalytische Wirksamkeit, nur in der Kupfergruppe ist eine geringe Wirksamkeit bei Gegenwart von Sauerstoff festzustellen. Diese geringe Wirksamkeit wird manchmal technisch ausgenützt, sie ist aber nicht zu vergleichen mit der katalytischen Wirkung der paramagnetischen Metallgruppe. Auch die Vergiftungsmöglichkeit der paramagnetischen Katalysatormetalle beruht auf der Bereitschaft dieser Metalle, fremde größere Atome zu absorbieren oder nur sehr fest zu adsorbieren, wodurch eine oberflächliche mehr oder minder dichte diamagnetische Schicht entsteht, die nicht mehr die typische katalytische Wirkung ausüben kann.

Diese technisch sogar sehr wesentlichen Erscheinungen sind also auch über die Anordnung der Metalle im Periodensystem am leichtesten zu erkennen und zu verstehen. Einen Schritt in dieser Richtung kann man darin sehen, daß in Katalysepatenten gleich ganze Gruppen der Metalle des Periodensystems beansprucht werden. Somit ist es zweckmäßig, neben dem Aufbau und den Eigenschaften der einzelnen Atome auch den gesamten Verband der festen Elemente in die Betrachtung miteinzubeziehen, da bei den Metallen dadurch noch wesentliche Unterschiede hervortreten. Die Art des Magnetismus der Metalle zeigt anfänglich eine Grenze im Periodensystem, die auch noch bei den Verbindungen bemerkbar ist durch den parallel verlaufenden Übergang der Ionenform in die Molekelform bei den Verbindungen der Metalle mit den wichtigsten Nichtmetallen, wie den Halogenen und den Chalkogenen¹⁴.

Spektrographische Bestimmung der Dissoziationskonstanten von o-Aminophenol*.

Von

E. Schauenstein und G. M. Perko.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. April 1954.)

Die ultravioletten Absorptionsspektren von o-Aminophenol in wäßriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten lassen die Anwesenheit zweier Umwandlungsgleichgewichte erkennen, die zwischen dem positiv, dem negativ geladenen Ion und der undissoziierten Form bestehen. Die quantitative Auswertung der gemessenen Spektren führt zur Aufstellung der basischen und der sauren Dissoziationskurve der Substanz und zur Ermittlung der Werte für die entsprechenden Dissoziationskonstanten.

Weder der Verlauf der Absorptionskurven, noch die Lage der Dissoziationskurven geben einen Anhaltspunkt für die Anwesenheit einer intramolekularen H-Brücke zwischen der NH_2 - und der OH-Gruppe in wäßrigem Medium.

Einleitung.

Die optische Bestimmung von Dissoziationskonstanten absorbierender Stoffe ist heute ein schon vielfach bewährtes Anwendungsgebiet der Absorptionsspektrographie geworden. Außer den bereits sehr zahlreichen Messungen an niedermolekularen Substanzen, wie etwa l-Tyrosin¹,

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstage mit den besten Wünschen gewidmet.

¹ N. Kretschmer und R. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3291 (1950).

² E. Bruigom, Diss. Univ. Leiden (1950). — C. Fromageot und G. Schnek Biochim. Biophys. Acta **6**, 113 (1950). — E. Schauenstein, Melliand Textilber. **33**, 591 (1952). — G. H. Beaven und E. R. Holiday, Adv. Protein Chem **7**, 319 (1952).

Tyrosinderivaten², Dioximen³, Ascorbinsäure⁴, Dinitrophenolen⁵ und Harnsäuren⁶, wird diese Methodik in letzter Zeit in steigendem Maße auch auf das Gebiet der Hochmolekularen angewendet. Abgesehen von der Ermittlung neuen Zahlenmaterials liefert die Untersuchung hochmolekularer Stoffe bisher nicht zugängliche Einblicke in die Struktur dieser Körper und läßt neue Zusammenhänge zwischen Konstitution und chemischen Eigenschaften erkennen⁷.

Es erschien nun von Interesse, zu versuchen, ob die Methodik auch die Bestimmung der sauren und der basischen Dissoziationskonstanten an einem amphoteren Körper ermöglicht. Wir zogen zur Beantwortung dieser Frage das o-Aminophenol heran, von dessen Untersuchung wir uns weiters Aufschlüsse hinsichtlich der Existenz einer eventuell auch in wäßrigem Medium bestehenden intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen dem Stickstoffatom der Aminogruppe und der phenolischen OH-Gruppe erwarten durften.

Präparatives und Meßmethodik.

Das uns zur Verfügung stehende Präparat wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser mit Zusatz von Tierkohle gereinigt. Die große Empfindlichkeit insbesondere der feuchten Substanz dem Luftsauerstoff gegenüber äußerte sich in der immer sehr rasch erfolgenden Gelbfärbung der Mutterlauge, weshalb bei den 3 letzten Umkristallisationen unter einer Schutzatmosphäre (CO₂) gearbeitet wurde. Nach dem Trocknen über konz. H₂SO₄ hatte die Substanz einen Schmp. von 174 bis 175° (Literatur 174°). Das auf diese Weise auf optische Konstanz gebrachte Produkt lieferte in 0,1 n HCl ein Absorptionsspektrum mit folgenden Daten (Tabelle 1).

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, bestehen mit den Werten der Literatur⁸ gewisse Diskrepanzen, die sicher außerhalb der Meßfehler liegen. In Anbetracht der optischen Konstanz unserer Substanz und der begründeten Annahme, daß diese Diskrepanzen die Ergebnisse keinesfalls wesentlich beeinflussen könnten, hielten wir es für zulässig, die Substanz für die eigentlichen Messungen zu verwenden.

Wir stellten nun Lösungen in Konzentrationen von $\sim 10^{-3}$ Mol/l in Wasser her, deren pH zwischen den Werten 1,0 und 13,0 variiert wurde. Für die Grenz-pH-Werte wurden 0,1 n HCl und 0,1 n NaOH, für die Zwischen-

Tabelle 1. o-Aminophenol
in wäßriger Lösung,
pH $\sim$ 1,0.

	ν'	log ϵ
Max.	3720	3,24
Min.	4260	1,76
Nach ⁸ Max. ..	3710	3,30

³ Ch. Banks und A. Carlson, *Analyt. Chim. Acta* 7, 291 (1952).

⁴ E. Schauenstein, *Mh. Chem.* 79, 487 (1948).

⁵ C. H. Judson und M. Kilpatrick, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 3110 (1949).

⁶ F. Fischer und W. Neumann, *Ann. Chem.* 572, 230 (1951).

⁷ J. Crammer und A. Neuberger, *Biochemic. J.* 37, 302 (1943). — G. Beaven, zit. unter Anm. 2. — E. Schauenstein und M. Hochenegger, *Z. Naturforsch.* 8 b, 473 (1953). — E. Schauenstein, O. Kratky und O. Gold, *Melliand Textilber.* 35, 375 (1954).

pH-Werte entsprechende Pufferlösungen verwendet. Die Überprüfung des jeweiligen pH-Wertes erfolgte elektrometrisch mittels Glaselektrode mit dem *Lautenschläger*-Ultra-Ionographen. Sämtliche Lösungen mit einem $\text{pH} > 7,0$ wurden durch Zugabe von Na_2SO_3 (4 g/100 ml) dem oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffes gegenüber stabilisiert⁸. Zum Füllen der Vergleichsküvetten wurde stets die entsprechende Pufferlösung mit gleichem Na_2SO_3 -Zusatz verwendet. Wir benutzten für die Messungen der UV-

Spektren einen *Zeiß*-Chemikerspektrographen 9×12 cm. Die Meßmethodik mit rotierenden Sektorblenden und Doppelspektren findet sich bereits in der Literatur⁹ ausführlich beschrieben. Der tatsächliche Meßfehler beträgt $\pm 0,02$ in $\log \epsilon$ -Einheiten.

Ergebnisse.

Die Kurven der Abb. 1 bringen die erhaltenen Ergebnisse. Wir entnehmen daraus eindeutig die Anwesenheit zweier Umwandlungsgleichgewichte: Das erste, gekennzeichnet durch die beiden isosbetischen Schnittpunkte (Pfeile in der Abb. 1), im pH-Bereiche 1,0 bis 7,0, das zweite im anschließenden pH-Bereiche 7,0 bis 13,0. Demnach liegt das o-Aminophenol, wie auch nicht anders zu erwarten war, zwischen pH 1,0 und 13,0 in drei verschieden absorbierenden Formen I, II und III vor, die untereinander durch die Gleichgewichtsbeziehungen

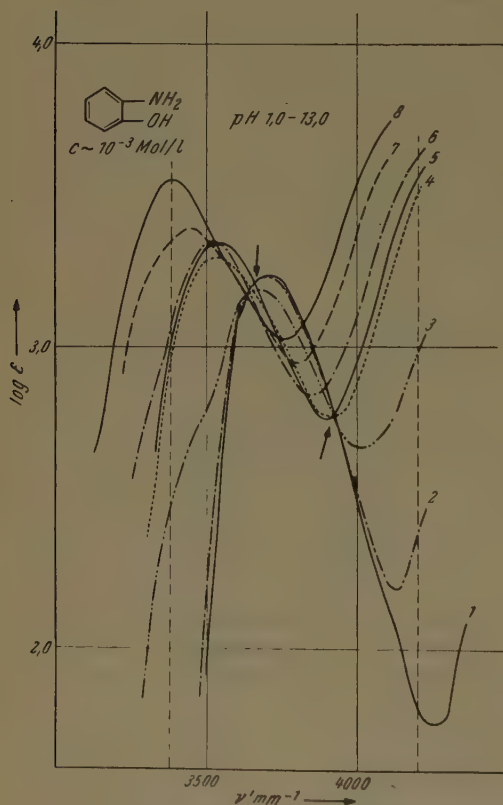
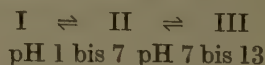


Abb. 1. o-Aminophenol in wäßriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten. 1 1,00; 2 2,70; 3 4,25; 4 5,70; 5 7,00; 6 8,85; 7 10,00; 8 11,65, 13,00.

in Verbindung stehen.

Zur quantitativen Auswertung entnehmen wir den Kurven 1 bis 5 der Abb. 1 bei einer Wellenzahl von 4200 mm^{-1} die Extinktionskoeffizienten ϵ (vgl. Tabelle 2). Setzen wir den von Kurve 1 gleich 100% I, den

⁸ M. Pestemer und H. Flaschka, Mh. Chem. 71, 325 (1938).

⁹ H. v. Halban, G. Kortüm und B. Szigethi, Z. Elektrochem. 42, 628 (1936).

von Kurve 5 gleich 0% I (bzw. 100% II), so ergeben sich aus den ε -Werten der Kurven 2 bis 4 unmittelbar die Prozente von I, deren Abhängigkeit vom pH in Kurve 1 der Abb. 2 graphisch wiedergegeben ist. Zur Kontrolle kann natürlich auch ein ε -Wert bei einer anderen passenden Wellen-

Tabelle 3. Phenolische Dissoziation von o-Aminophenol.

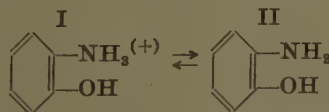
ν'	pH	log ε	ε	%- $\bar{O}^-$ (—)
4000	7,00	2,97	934	0,0
4000	8,85	3,09	1230	10,1
4000	10,00	3,36	2295	47,5
4000	10,65	3,55	3560	91,5
4000	11,65	3,58	3810	100,0
4000	13,00	3,58	3810	100,0
3380	13,00	3,55	3560	100,0
3380	10,00	3,35	2240	48,0
3380	7,00	3,01	1025	0,0

Tabelle 2. Basische Dissoziation von o-Aminophenol.

ν'	pH	log ε	ε	%- NH_3^+
4200	1,00	1,81	64	100,0
4200	2,70	2,40	252	96,75
4200	4,25	2,99	978	74,3
4200	5,70	3,52	3320	9,0
4200	7,00	3,58	3640	0,0
3500	7,00	3,33	2140	0,0
3500	4,25	2,80	631	70,5

zahl herangezogen werden, etwa bei 3500 mm^{-1} , der Kurve 3 entnommen wurde. Hierbei wurde wiederum der bei dieser Wellenzahl resultierende ε -Wert aus Kurve 5 100% II entsprechend angenommen. Der resultierende Meßpunkt ist in Kurve 1, Abb. 2, besonders gekennzeichnet eingetragen und fügt sich in die Kurve ausgezeichnet ein. Die Kurve 1 der Abb. 2 ist offensichtlich der graphische Ausdruck eines Dissoziationsvorganges. Unterlegt man der Kurve das Massenwirkungsgesetz, so müßte aus dem pH-Wert, der dem Punkte der Wendetangente entspricht, der Wert für den negativen Logarithmus der Dissoziationskonstanten gemäß ($\text{pK}_w - \text{pH}$) zu bestimmen sein. Die diesbezügliche Auswertung der Kurve ergab für pH bei $\alpha = 0,5$ einen Wert von 4,70, was einem $\text{pK}_{\text{I, II}}$ von 9,3 bzw. einem $\text{K}_{\text{I, II}}$ von $5,0 \cdot 10^{-10}$ entspricht.

Zieht man die Dissoziationskonstanten aromatischer Amine zum Vergleich heran, z. B. für Anilin $\text{K} = 4,0 \cdot 10^{-10}$ bei 20°C , so ergibt sich klar, daß in unserem Falle das Gleichgewicht



spektrographisch vermessen wurde. Daraus folgt, daß Kurve 1, Abb. 1, der Form I, also dem Kation I zuzuordnen ist, während Kurve 5, Abb. 1, der reinen Form II, also dem undissoziierten Molekül entspricht.

¹⁰ F. L. Hahn und R. Klockmann, Z. physik. Chem., Abt. A 146, 389 (1930).

Die gleichen Überlegungen kann man nun auch auf die Kurven 5 bis 8 der Abb. 1 anwenden. Hier wurde bei einer Wellenzahl von 4000 mm^{-1} der Extinktionskoeffizient entnommen (vgl. Tabelle 3), wobei der ε -Wert der Kurve 5 gleich 0% III und der von Kurve 8 gleich 100% III gesetzt wurden. Die graphische Abhängigkeit vom pH bringt Kurve 2, Abb. 2, und wir sehen daraus, daß es sich hier zweifellos um den Ausdruck der phenolischen Dissoziation des o-Aminophenols handelt. In diesem Falle liefert der pH-Wert im Punkte der Wendetangente unmittel-

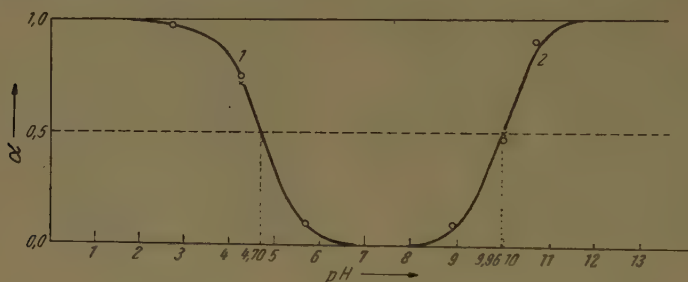
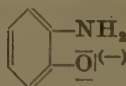


Abb. 2. Dissoziationskurve von o-Aminophenol. 1 basische Dissoziation $\text{—NH}_3^{(+)} \rightleftharpoons \text{—NH}_2$, 2 phenolische Dissoziation $\text{—OH} \rightleftharpoons \text{—O}^{(-)}$. Die mit α bezeichneten Meßpunkte sind in Kurve 1 bei 3500 mm^{-1} , in Kurve 2 bei 3380 mm^{-1} ermittelt.

bar den negativen Logarithmus der Dissoziationskonstante. Wir erhielten für pH einen Wert von 9,96 und damit für $K_{\text{II, III}}$ einen Wert von $1,1 \cdot 10^{-10}$. Zum Vergleich kann die Dissoziationskonstante des Phenols herangezogen werden, $K = 1,05 \cdot 10^{-10}$ bei 20° ¹¹. Wir dürfen somit die Kurve 8, Abb. 1, der reinen Form III, also dem Phenolatanion



zuordnen.

Diskussion.

Das auf spektralem Weg ermittelte Dissoziationsdiagramm der Abb. 2 repräsentiert in befriedigender Weise die Dissoziation eines Ampholyten, dessen Konstanten weit auseinander liegen. Wir erkennen das isoelektrische Gebiet zwischen den pH-Werten 6,5 und 8,5, innerhalb dessen die Konzentrationen der Ionenformen definitionsgemäß ein Minimum bzw. die Konzentration der undissoziierten Molekel II ein Maximum durchlaufen. Im vorliegenden speziellen Falle werden die Konzentrationen der Ionenformen I und III in diesem Gebiete praktisch

¹¹ F. L. Hahn und R. Klockmann, Z. physik. Chem., Abt. A 157, 206 (1931).

Null sein, was durch den großen Unterschied zwischen den beiden Dissoziationskonstanten bedingt ist. Das Produkt der beiden Werte beträgt größenordnungsmäßig 10^{-20} und nach *Michaelis* werden die Ionenkonzentrationen im isoelektrischen Bereich erst von einem Werte von 10^{-18} für $K_A \cdot K_B$ an von praktischem Belang.

Die in dieser Arbeit aufgezeigten spektralen Möglichkeiten auf das Gebiet der Eiweißkörper anzuwenden, erschiene sicher reizvoll. Es ist aber zu bedenken, daß einem solchen Vorhaben gewisse Grenzen gesetzt

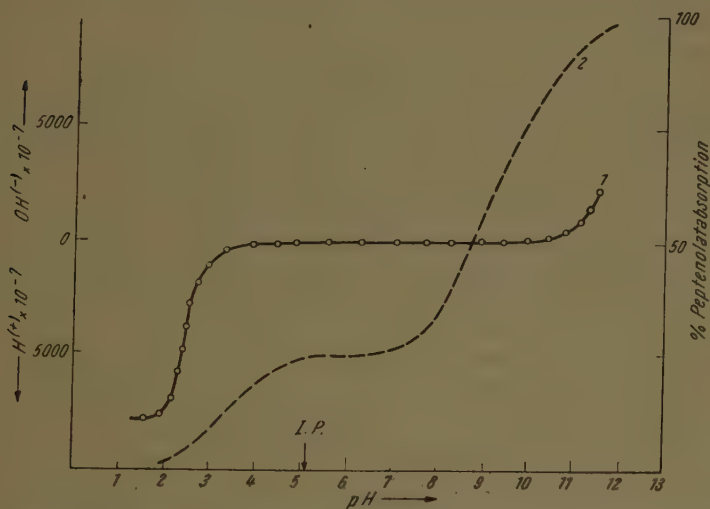


Abb. 3. Titrationskurve (1) und Peptenolatabsorption (2) von menschlichem Sehnenkollagen nach *Schauenstein und Stanke*⁹.

sind: Die spektrographische Bestimmung der Tyrosindissoziation wird natürlich in den allermeisten Fällen ohne besondere Schwierigkeiten möglich sein und ist auch schon vielfach mit Erfolg ausgeführt worden⁷. Die optische I. P.-Bestimmung an einem Protein begegnet aber der prinzipiellen Schwierigkeit, daß hier verschiedenartige ionisierende Gruppen ($-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$) vorliegen, deren Eigenabsorptionen fast durchwegs von den um Größenordnungen intensiveren Aromatenbanden des Tyroins und Tryptophans vollständig überdeckt werden.

Eine Möglichkeit, hier weiterzukommen, scheint die Messung der dH -abhängigen, sogenannten „Peptenolatabsorption“ zu bieten. Es ist dies die spezielle Eigenabsorption der H-gebundenen Peptidgruppe, die sich auch neben der Aromatenabsorption beobachten läßt. Die pH-Abhängigkeit dieser Peptenolatbanden geht aller Wahrscheinlichkeit nach darauf zurück, daß es in Säure bzw. Lauge zu einer Verschiebung der

Doppelbindungen im Sinne einer Keto-Enolatverschiebung kommt. Diese Verschiebung dürfte aber wohl auch durch die ionisierbaren Gruppen in der Seitenkette der zugehörigen Aminosäure beeinflußt werden, wodurch deren Ionisation indirekt erfaßt würde.

Ein erster, erfolgversprechender Versuch in dieser Richtung wurde beim Aktomyosin¹² und Sehnenkollagen¹³ angestellt (vgl. Abb. 3).

Die gemessenen Dissoziationskurven des o-Aminophenols lassen erkennen, daß eine Behinderung dieser Dissoziationen, wie sie etwa bei Bestehen einer intramolekularen phenolischen H-Brücke zu erwarten wäre, nicht besteht. Somit ist die Existenz einer solchen H-Brücke im wäßrigen Medium auf Grund der UV-spektrographischen Messung praktisch auszuschließen. Für die Existenz solcher H-Brücken in wäßrigen Lösungen von Eiweißmolekülen, wo sie sich sowohl als interpeptidische, als auch als phenolische H-Brücken UV-spektrographisch deutlich zu erkennen geben⁷, sind demnach wohl die entscheidend anderen strukturellen Faktoren des hochmolekularen Systems verantwortlich zu machen.

Es besteht demnach wenig Aussicht, die beim Eiweiß erhobenen Befunde, wie z. B. die teilweise Blockierung der phenolischen Tyrosin-dissoziation⁷, im Modellversuch mit niedermolekularen Stoffen wiederzufinden.

Schließlich soll noch kurz darauf hingewiesen werden, daß die optische Ermittlung der basischen neben der sauren Dissoziationskonstanten beim o-Aminophenol nur auf Grund ganz bestimmter konstitutiver Gegebenheiten des Moleküls möglich wird: Wir müssen ja bedenken, daß weder die $\text{—}\overline{\text{NH}}_2\text{—}$ noch die $\text{—NH}_3^{(+)}$ -Gruppe im Gebiete unterhalb von 4000 mm^{-1} eine charakteristische und neben der Aromatenbande ins Gewicht fallende Eigenabsorption zeigen. Die spektralen Unterschiede zwischen den Formen I und II, nämlich die Rotverschiebung

Tabelle 4. Vergleich der Absorptionsdaten von o-Aminophenol und Phenol.

pH		o-Aminophenol c: $\sim 10^{-3}$ Mol/l		Phenol c: $\sim 10^{-3}$ Mol/l	
		ν'	log ϵ	ν'	log ϵ
1,0	Max.	3720	3,24	3720	3,09
	Min.	4260	1,76	4220	1,76
13,0	Max.	3380	3,55	3480	3,34
	Min.	3760	3,03	3860	2,74

und Extinktionserhöhung, werden vielmehr dadurch bedingt, daß bei II das einsame Elektronenpaar des Stickstoffes in die Mesomerie des aromatischen Ringes miteinbezogen wird, was bei I durch die Donatorbindung, die das einsame Elektronenpaar in saurer Lösung mit

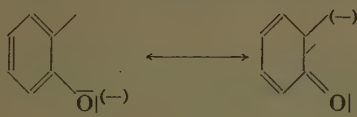
dem Proton eingeht, nicht möglich ist. Daher ist es auch verständlich,

¹² E. Treiber, Diss. Univ. Graz (1948). — E. Bürgermeister und E. Schauenstein, Mh. Chem. 80, 310 (1949).

¹³ E. Schauenstein und D. Stanke, Makromol. Chem. 5, 262 (1951).

daß die Absorption von I sich nicht mehr wesentlich von der des Phenols in saurer Lösung unterscheidet, wie die Tabelle 4 zeigt. Demnach wirkt sich die $\text{—NH}_3^{(+)}$ -Gruppe bei Einführung in den Ring praktisch kaum mehr aus. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten seinerzeit auch *Pestemer* und *Flaschka*⁸.

Die saure Dissoziation wird spektral erfaßbar durch die Mesomerie



wobei die Absorption des Phenolatanions durch die Beteiligung des Elektronenpaares der —NH_2 -Gruppe natürlich wiederum beträchtlich langwelliger und intensiver ist als beim Phenol (vgl. Tabelle 4).

Wir sind dem Vorstand des med.-chem. Institutes der Grazer Universität, Herrn Prof. Dr. *H. Lieb*, sowie der *Rockefeller-Foundation* für die Bereitstellung von Apparaturen sehr zu Dank verpflichtet.

Zur Kinetik und Thermodynamik der Zermahlungsvorgänge. I*.

Von

G. F. Hüttig, H. Sales und O. Staufenberger.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 15. April 1954.)

Es werden die energetischen und kinetischen Grundlagen der Mechanochemie diskutiert. Die experimentellen Unsicherheiten der Siebanalyse werden aufgezeigt und Wege gesucht, die Fehlerquellen möglichst zu vermindern. An Hand der Ergebnisse von Mahlungsversuchen, welche an Sand vorgenommen wurden, wird gezeigt, daß der Mühlenangriff für ein und dieselbe Korngröße nach Art einer chemischen Reaktion erster Ordnung vor sich geht und daß der Geschwindigkeitskoeffizient des Mühlenangriffes proportional der Anzahl der Mahlkugeln und verkehrt proportional der Menge des Mahlgutes ist.

1. Problematik.

In den letzten Jahren hat die Anwendung chemischer und physikalisch-chemischer Denkmethoden auf die Probleme der Festigkeitsmechanik eine Belebung erfahren. Das in Analogie zur Thermochemie, Elektrochemie usw. als *Mechanochemie* benannte Forschungsgebiet hat bestimmte Zielsetzungen gefunden. Bruch und Verschweißung bzw. Zermahlung und Sinterung sind die hiehergehörigen inversen Reaktionspaare. Da es sich hierbei um die Lösung oder Knüpfung chemischer Bindungen handelt, müssen sich diese Erscheinungen den Gesetzen der chemischen Affinitätslehre und insbesondere ihren Aussagen über den Gleichgewichtszustand und deren Abhängigkeit von energetischen Größen, also der *chemischen Thermodynamik*, unterstellen. Für die Vorgänge etwa in einer Kugelmühle, wo im allgemeinsten Falle gleichzeitig Zerkleinerung

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

und Agglomeration (Verschweißung) als inverse Vorgänge auftreten (entsprechend der chemischen Dissoziation und Assoziation), ist hierfür in Analogie zu dem Begriffe des chemischen Gleichgewichtes der Begriff des „Mahlungsgleichgewichtes“ geprägt worden. Bei sinnvoller Anwendung der thermodynamisch-chemischen Relationen ist die der lebendigen Kraft der Gasmoleküle proportionale Temperatur zu ersetzen durch das „Mühlenpotential“, welches symbat der lebendigen Kraft der in der Mühle bewegten Massen ist.

Aber auch die der chemischen *Kinetik* entlehnten Begriffe und Gesetze zeigen in bezug auf die Zermahlungsvorgänge Analogien und Anwendungsmöglichkeiten. Die Bedingungen bzw. die statistische Wahrscheinlichkeit, daß ein Pulverkorn von der Zerkleinerung erfaßt wird, sind die gleichen wie in bezug auf den chemischen Zerfall eines Gasmoleküls. Damit ein Zusammenstoß eines Gasmoleküls zu dessen chemischen Zerfall führt (das heißt in der Mühle: Damit ein Pulverkorn einer Zerkleinerung verfällt) müssen die zusammenstoßenden Moleküle (das heißt hier: Korn und Kugel) im Sinne von *Maxwell* mit einer „kritischen Mindestenergie“ ausgestattet sein und als weitere Bedingung muß das Molekül (hier: Das Pulverkorn) an seinen „empfindlichen Bezirken“ getroffen werden. — Demgegenüber bestehen zwischen den chemischen Zerfallsvorgängen und den Zermahlungsvorgängen auch formale Verschiedenheiten. Das chemische Postulat, demzufolge sich die Geschwindigkeit des Zerfalles und die Geschwindigkeit der Bildung der Zerfallsprodukte stöchiometrisch bedingen, gilt nicht für Zermahlungsvorgänge. Da bei dem Zermahlen eines Kornes kleinere Körner von verschiedener Größe entstehen können, kann hier der Zerfall sozusagen sehr verschieden, meist recht unbestimmte Reaktionsziele haben. Des ferneren ist zu bedenken, daß die bei einer Kornzerkleinerung gebildeten Zermahlungsprodukte wieder ihrerseits Ausgangskörper für neuerliche weitere Zerkleinerungen sind, so daß man nach einer endlichen Mahldauer das Ergebnis einer in ihren Gesetzmäßigkeiten meist wenig durchsichtigen Kettenreaktion hat. Bedeutet dieser letztere Umstand in der theoretischen Behandlung des Mahlvorganges und seiner experimentellen Grundlegung eine Erschwernis, so ergibt sich dadurch auch wieder der Vorteil, daß man in den Gebieten derjenigen Korngrößen, in denen nur eine Zerkleinerung, aber keine Neubildung erfolgt (was im allgemeinen für die größten vorhandenen Körner zutreffen wird), die zeitliche Abnahme der Häufigkeit ohne störende Überlagerungen experimentell beobachten kann. Die Frage: „Wo mahlt die Mühle?“, das heißt die Frage nach der Anzahl der Körner, die in den einzelnen Gebieten von Korngrößen während einer bestimmten Zeit von dem Zerkleinerungsvorgang erfaßt werden, läßt sich begrifflich und experimentell trennen von der Frage: „Wohin mahlt die Mühle?“, das heißt der Frage nach der statistischen

Verteilung der Korngrößen, welche sich bei dem schlagartigen Zerfall eines Kornes bestimmter Größe in der Mühle bilden.

Die eben dargelegte Problematik wäre schon in den weit zurückliegenden Jahren naheliegend gewesen, in welchen unter Führung von *van 't Hoff* die Thermodynamik als Thermochemie und Elektrochemie und unter Führung von *Bodenstein* die mechanische Statistik als chemische Reaktionskinetik sich die Grundlagen der modernen chemischen Statik und Kinetik schufen. Aus den Kreisen der angewandten Chemie, insbesondere jener Industrien, bei welchen die Vorgänge des Zermahlens und Sinterns dominieren, wird auch heute noch eine in dieser Richtung gehende Grundlagenforschung der Mechanochemie gefordert¹. Die Schwierigkeiten, die dem entgegenstehen, sind vorwiegend experimenteller Natur.

2. Experimentelles.

Die Ergebnisse eines Mahlungsverlaufes hängen nicht nur von den Eigenschaften und dem Aufbau des idealen Kristalles ab („Primärstruktur“, in welcher nur eine oder einige wenige Arten von Bindungsstärken auftreten), sondern vor allem von dem sehr variablen Gefüge („Sekundärstruktur“ und dem damit zusammenhängenden, zuweilen recht komplizierten „Bindungsspektrum“). In der Tat läßt die Forschungsrichtung von *A. Smekal* erkennen, daß eine Erkundung der Sekundärstruktur (Beschaffenheit und Verteilung der Störstellen und Spannungen) als der derzeit maßgebliche Schritt betrachtet wird. Eine Aufstellung von statistischen Gesetzen über die in der Mühle stattfindenden Vorgänge ist erst dann möglich, wenn der Zerfallsmechanismus des Einzelfalles genügend aufgeklärt ist oder aber — in die getroffenen Aussagen funktionell nicht in entscheidender Weise eingeht². Die Einstellung einer Emulsion von Öl in Wasser innerhalb einer Mühle oder eines Rührwerkes auf eine stationäre Größenverteilung der Öltröpfchen wäre ein Beispiel für den Fall, daß die Komplikation bezüglich der Frage nach der Sekundärstruktur überhaupt wegfällt.

Sicher nicht minder schwerwiegend als die durch eine Sekundärstruktur bedingte Unsicherheit erscheint uns die Tatsache, daß die zur Verfolgung eines Mahlungsverlaufes erforderlichen experimentellen Bestimmungen der Häufigkeitsverteilung der Korngrößen gerade in dem hier praktisch am meisten interessierenden Bereichen von etwa 60 bis

¹ Vgl. z. B. *E. L. Piret*, Chem. Eng. Progr. **49**, 56 (1953); Chem. Ing. Techn. **26**, 167 (1954).

² Als *Bodenstein* in den 90iger Jahren des vorigen Jahrhunderts seine ersten chemischen statistisch-kinetischen Gesetze aufstellte, war über die Bindungsarten in den einzelnen Molekülen so wenig bekannt, daß von maßgebendster Seite (*Wi. Ostwald*) die Existenz von Atomen und Molekülen noch in Frage gestellt werden konnte.

320 μ ohne Anwendung besonderer Maßnahmen stets mit Fehlern und Unsicherheiten behaftet sind, welche für die hier geforderte theoretische Behandlung untragbar sind. Bei der hier zuständigen Zerlegung eines Pulvers in verschiedene Korngrößenfraktionen mit Hilfe eines Siebsatzes liegt folgender Tatbestand vor:

Die vom deutschen Normenausschuß (DK 621.928.

.2.028.3:620.168.32 vom März 1934) ausgegebenen

Vorschriften für die Abmessungen der Drahtgewebe für Prüfsiebe sehen in dem

Intervall von 60 bis 300 μ 9 Siebe vor. Das würde be-

deuten, daß der Unterschied der Maschenweite zweier

aufeinanderfolgender Siebe durchschnittlich 30 μ ist.

Ein solcher Abstand ist für unsere Zwecke recht groß,

aber noch tragbar. Der Versuch, dieses Intervall zu ver-

ringern durch Herstellung neuer Siebe auf dem Weg

einer Maschenverengung bei den gegebenen Sieben mit

Hilfe elektrolytischer Vernickelung, führte nicht zu

dem gewünschten Ergebnis. Bedenklicher für unsere

Zwecke war der Umstand,

daß der von der Erzeugerfirma angegebene Nennwert gelegentlich ganz

abwegig war. So wurde beispielsweise für ein Sieb die Maschenweite von

160 μ angegeben, während der richtige Wert 118 μ war. Daher haben

wir kein Sieb verwendet, dessen Maschen nicht vorher in einer sehr

mühsamen Kleinarbeit mikroskopisch ausgemessen worden wären.

Hierbei zeigte es sich, daß die vom Normenausschuß zugebilligten großen

Toleranzen (z. B. daß in dem Bereiche von 60 bis 100 μ 6% der ins-

gesamt vorhandenen Maschen in ihrer lichten Weite mit 15 bis 30% von dem Nennwert abweichen) keinesfalls unterboten werden. In der

Abb. 1 ist im Felde a ein nicht realisierbarer idealer Fall gezeichnet,

wohingegen in den Feldern b und c die Ergebnisse unserer an zwei ver-

schiedenen Sieben angestellten mikroskopischen Beobachtungen wieder-

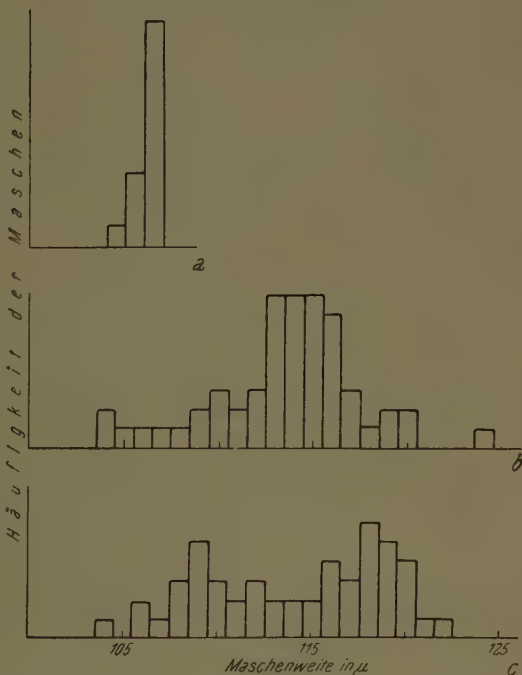


Abb. 1. Abweichungen der lichten Maschenweiten von dem Sollwert (Abszisse: Lichte Maschenweite, Ordinate: Häufigkeit derselben).

gegeben sind³. Ein Sieb mit der Charakteristik b führt bei den Sieben natürlich zu viel kleineren Fehlern als ein Sieb mit der Charakteristik c . Eine wesentliche Verbesserung der Resultate wird erreicht, wenn man die (allerdings sehr zeitraubende) Siebung nach *Ackermann*⁴ ausführt. Sie besteht darin, daß man das bei einem Sieb erhaltene „Unterkorn“ für sich allein nochmals auf das gleiche Sieb auflegt und in der gleichen Weise wie das erstemal siebt und diesen Vorgang mehrere Male wiederholt. Auf diese Weise werden die großen Körner, welche durch die vereinzelt illegalen größten Maschen in das Unterkorn gelangen, aus diesem herausgehalten. Eine etwaige, meist nur in geringem Ausmaße auftretende Zerstäubung (erkenntlich an der Abnahme des Gesamtgewichtes) ist dem Unterkorn zuzuzählen.

Wesentlich ist schließlich auch, daß das Schütteln automatisch in stets der gleichen Weise erfolgt.

Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände ist es möglich, zu streng reproduzierbaren Angaben über die Häufigkeit einer Kornklasse zu kommen, die sich von dem mikroskopisch kontrollierten Wert maximal um $\pm 1,5\%$ unterscheiden. Wir glauben auf diese Weise für unsere Deduktionen experimentelle Grundlagen zu besitzen, denen eine größere Genauigkeit zukommt, als es normalerweise der Fall ist.

3. Der Geschwindigkeitskoeffizient des Mühlenangriffes und seine Abhängigkeit von der Mühlenfüllung.

Die experimentelle Grundlage und der als Mahlgut verwendete native Sand waren die gleichen wie schon bei vorher⁵ mitgeteilten Versuchen. Die bisherigen Erfahrungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß dieses Mahlgut in unserer Mühlenanordnung nach dem von uns als „Zersplitterung“ bezeichneten Typus zerkleinert wird. Das Verhalten im Verlaufe des Mahlens war so, daß auf das Vorhandensein einer relativ geringen Anzahl lockerer, dem Mühlenangriff zeitlich zunächst verfallender Bindungen und einer Gattung festerer Bindungen geschlossen werden mußte. Wenn die Mühle eine kurze Zeit (beispielsweise 15 Min.) gelaufen ist, so wird von da ab für diejenigen Klassen von Korngrößen, in denen nur eine Zerkleinerung, aber keine Neubildung erfolgt, eine einfache kinetische Gesetzmäßigkeit beobachtet. Bezeichnen wir die Häufigkeit (Gewichtsprozente des gesamten Pulvergewichtes), mit welcher eine Korngröße vom Durchmesser x innerhalb des Bereiches Δx im Zeitpunkt τ_1

³ Vgl. hierzu auch die Ergebnisse von *S. Mörtzell*, Kungl. Tekniska Högskolans, Handlinger Stockholm Nr. 17, 11 (1948).

⁴ *L. Ackermann*, The Mining Magazine, Januar 1951, S. 9.

⁵ *G. F. Hüttig* und *H. Sales*, Z. Elektrochem. 57, 534 (1953).

vorhanden ist, mit H_1 und in gleicher Weise diejenige zu einem späteren Zeitpunkte des Mahlungsablaufes mit H_2 , so zeigt sich immer die Beziehung erfüllt,

$$\ln H_1 - \ln H_2 = K (\tau_2 - \tau_1),$$

das heißt, die Zahl der in dieser Kornklasse vorhandenen Körner nimmt infolge des Mühlenangriffes nach Art einer Reaktion erster Ordnung ab. Der numerische Wert der Konstante K hängt von einer großen Reihe von Umständen (Mühlenanordnung, Mahlgut, Mahlkörper, Tourenzahl, Ausmaß der Mühlenfüllung, vielleicht auch dem Werte x und anderem) ab. Man kann ferner a priori schließen, daß eine solche Gesetzmäßigkeit nur dann vorhanden sein kann, wenn sich die zahlenmäßige Charakteristik aller der genannten Umstände innerhalb gewisser Grenzen hält. So könnte beispielsweise vermutet werden, daß sie nicht mehr zutrifft, wenn man sie auf Kornklassen mit sehr kleinem Korndurchmesser (einigen wenigen μ) anwendet, wo nach *A. Smekal* keine Sprödigkeitseigenschaften auftreten.

Das Bild, welches einen nach einer Reaktion erster Ordnung verlaufenden Mahlungsvorgang mechanisch-statistisch wiedergibt, muß annehmen, daß die Zahl der in einem Zeitintervall $\Delta\tau$ von dem Mühlenangriff erfaßten Körner proportional der Anzahl erfolgreicher Zusammenstöße mit den Mahlkugeln (allenfalls in Koexistenz mit der Mühlenwand betrachtet), aber damit auch proportional der Konstante K ist und daß die Wahrscheinlichkeit, in dieser Weise erfaßt zu werden, für das *einzelne* Korn der betrachteten Größenklasse während des ganzen Mahlungsablaufes gleich bleibt. Bei Unterstellung eines solchen Sachverhaltes kann man sofort schließen, daß bei nicht zu großer Kugelzahl des Mahlkörpers (also unter Vermeidung gegenseitiger „sterischer Behinderungen“) die Konstante K (= der „Geschwindigkeitskoeffizient des Mühlenangriffes“) proportional der Anzahl Mahlkugeln = N sein muß. Es hat sich ferner gezeigt, daß K verkehrt proportional der Menge = M des in der Mühle insgesamt vorhandenen Mahlungsgutes ist, so daß der Ansatz

$$K = x \cdot \frac{N}{M}$$

das Verhalten wiedergibt.

Wir wollen x als den „spezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten des Mühlenangriffes“ bezeichnen.

Zwecks experimenteller Prüfung des obigen Ansatzes wurde in einer Mühlentrommel von 1000 ccm Rauminhalt und bei 80 Umdrehungen pro Min. ein Sand mit Stahlkugeln von 13 mm Durchmesser gemahlen. Die verschiedenen Mahlungen wurden mit einer verschiedenen Anzahl von Kugeln (= N) bzw. mit einer verschiedenen Mahlgutmenge (= M) durchgeführt. Der Verlauf der Mahlung wurde so kontrolliert, daß von

Zeit zu Zeit die Durchgangsscharakteristik = D des Pulvers bestimmt und nachher das zu dieser Bestimmung verwendete Pulver wieder der Mühle zugeführt wurde. Der als Ausgangsmaterial verwendete Sand war durch die folgende Durchgangsscharakteristik gekennzeichnet:

Tabelle 1.

$x (\mu) = 500$	400	300	250	200	185	154	143	120
$D\% = 100$	98,8	92,3	85,1	27,4	16,4	3,0	0,6	0,0

Es sei ferner vermerkt, daß die Häufigkeit der durch ein $x = 230 \pm 20 \mu$ gekennzeichneten Kornklasse = $H_0 = 49,5$ Gew.-% beträgt.

Der Vergleich des „Mahlfusses“ und der „Verteilungsverschiebung“, welche im Verlaufe der Mahlungen beobachtet wurde, zeigt, daß diese beiden Funktionen zumindest oberhalb $x = 220 \mu$ innerhalb der zulässigen Fehler den identischen Verlauf haben, so daß man annehmen darf, daß bei allen oberhalb dieses x -Wertes liegenden Kornklassen bei der Zermahlung nur Körner resultieren, deren x -Wert unterhalb 220μ liegt. Die während der Zermahlung beobachtete Veränderung in der Häufigkeit ist also lediglich auf die Abnahme infolge des Mühlenangriffes zurückzuführen und ist nicht überlagert von einem Zuwachs, der als Mahlungsprodukt höherer Kornklassen hinzukommen würde.

Tabelle 2. Häufigkeit = H und Geschwindigkeitskoeffizient des Mühlenangriffes = K' für Korngrößen = $x = 230 \pm 20 (\mu)$.

$N' =$	500						250	
$M' =$	250			125			250	
$\tau' =$	15	30	60	15	30		15	30
$H_{\text{beob.}} =$	29	16	5	10	3		31	23
$K' =$	17,2		16,8	34,9			8,6	
$\kappa' \cdot 10^3 =$	17,2		16,8	17,4			17,2	

Im Mittel ist $\kappa' \cdot 10^3 = 17,1$.

In der Tabelle 2 geben wir unsere Ergebnisse wieder, wie sie in bezug auf die mit $x = 230 \pm 20 \mu$ gekennzeichneten Kornklasse beobachtet wurden. Es wurden Versuche durchgeführt, bei welchen das Schüttvolumen der Mahlkugeln (= N') 500 bzw. 250 ccm und das Schüttvolumen des Sandes (= M') 250 bzw. 125 ccm betrug. In der Tabelle 2 sind ferner die Häufigkeiten (= H) verzeichnet, welche nach der Zeit (= τ') von 15 bzw. 30 bzw. 60 Min. den beobachteten Durchgangsscharakteristiken entnommen werden konnten. Hieraus wurde für das

jeweils aus der Tabelle 2 ersichtliche Zeitintervall $(\tau_2' - \tau_1')$ der Wert $K' = (\log H_1 - \log H_2) : (\tau_2' - \tau_1')$ Min. und aus diesem die Werte κ' gemäß der Beziehung $\kappa' = K' \cdot (M'/N')$ errechnet. Für die vorliegende Fragestellung ist die Verwendung eines solchen praktischen Maßsystems zweckmäßig und ausreichend.

Will man die numerischen Werte für K' und κ' im absoluten Maßsystem ausdrücken, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Umrechnung des dekadischen in den natürlichen Logarithmus und der Min. in Sek. die Beziehung $K = K' \cdot 3,873 \cdot 10^{-2}$ und $\kappa = K \cdot (N/M)$, wobei N die Anzahl der Mahlkugeln und M die Anzahl Gramm des in der Mühle vorhandenen Sandes sind. In unserem Fall enthielten 500 ccm der geschütteten Mahlkugeln 242 Einzelkugeln und 250 ccm des geschütteten Sandes wogen 384 g. Der Wert κ stellt dann den Geschwindigkeitskoeffizienten für den Mühlenangriff dar für die Fiktion, daß in der gleichen Mühle und bei der gleichen konstanten Tourenzahl 1 g Mahlgut von einer Kugel gemahlen wird.

Aus der obigen Tabelle 2 ersehen wir, daß der *spezifische Geschwindigkeitskoeffizient* = κ (oder κ') innerhalb langer Mahlzeiten (aber nicht in den ersten Minuten!) und bei recht weitgehender Veränderung der absoluten und relativen Mengen von Mahlkörper und Mahlgut *eine konstante Größe bleibt*. Weitere Versuche ergaben, daß diese Konstanz sich auch über die 2. Mahlstunde erstreckte, ohne daß damit die zeitliche Gültigkeitsgrenze dieser Gesetzmäßigkeit erreicht worden wäre. Da einem solchen Verhalten ein sehr einfaches mechanisch-statistisches Bild zugrunde gelegt werden kann, so ist auch zu hoffen, daß von einem solchen „Normalverhalten“ aus, etwaige Abweichungen hiervon, die sich unter anderen Verhältnissen und bei anderen Materialien vielleicht einstellen mögen, auch ihre Deutung finden werden.

Die nächste nunmehr sich zwangsläufig ergebende Frage ist die folgende: Inwieweit ändert sich der Wert des „spezifischen Koeffizienten des Mühlenangriffes“ (= κ) mit der Korngröße? Aus einer Theorie von K. Sedlatschek und L. Bass⁶, deren Deduktion auch uns plausibel erscheint, könnte man folgern, daß die Größe κ weitgehend von der Korngröße (= x) unabhängig ist, wenn die Korngröße im Verhältnis zu dem Durchmesser der Mahlkugeln sehr klein ist. Das ist aber bei den im Laboratorium verwendeten Mühlen so gut wie immer der Fall. Die experimentelle Überprüfung ist langwierig und die Ergebnisse können mit Unsicherheit behaftet sein. Bei den nativen Pulvern (so auch bei dem von uns verwendeten Sand) sind die größten Kornklassen mit einer geringen Häufigkeit vertreten, so daß hier auch ansonsten tragbare experimentelle Fehler namentlich bei der Differenzbildung der Logarithmen keine zuverlässigen Werte mehr geben. Andererseits werden bei den häufiger vertretenen, etwas niedrigeren Kornklassen bzw. bei etwas

⁶ K. Sedlatschek und L. Bass, Powder Met. Bull. 6, 148 (1953).

weiter gesteckten Begrenzungen (größeren Δx) durch Zuwachs infolge Neubildungen bzw. Inhomogenitäten Fehler eingeführt werden können. So ist es auch möglich, daß der von uns für $\kappa' = 17,1 \cdot 10^{-3}$ angegebene Wert etwas zu niedrig ist, zumal sich für die höheren Kornklassen etwas höhere κ' -Werte abschätzen lassen. Die Untersuchungen an möglichst homodispersen Sandfraktionen sowie Indizierungen mit radioaktiven Isotopen sollen uns hier weiterhelfen.

Schließlich sei schon hier die Mitteilung eines Ergebnisses vorweggenommen: Die Änderung der Häufigkeit nach einer Reaktion 1. Ordnung gilt formal auch für Kornklassen, deren Korngrößen weitaus kleiner sind als diejenigen der größten Kornklassen und wo sicher die Abnahme der Häufigkeit infolge Hinzukommens der Zerfallsprodukte aus den höheren Kornklassen gebremst wird; bei den so gekennzeichneten Kornklassen sinkt mit fallendem x der Wert für κ' verständlicherweise allmählich bis Null herab. Ein solches Verhalten beinhaltet eine Aussage über die durchschnittliche Häufigkeitsverteilung der Zerfallsstücke der von der Mühle erfaßten Körner. In den Kornklassen, deren Häufigkeit während der Zermahlung zunimmt, wo also die Werte für κ' ihr Vorzeichen ändern würden, gilt die Funktion einer Reaktion 1. Ordnung nicht mehr.

Anhang.

Verzeichnis der aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz und von O. Theimer veröffentlichten Arbeiten über Zermahlungsvorgänge:

G. F. Hüttig, Dechema-Monographien 21, 96 (1952). — O. Theimer, Kolloid-Z. 128, 1 (1952). — O. Theimer und F. Moser, Kolloid-Z. 128, 68 (1952). — G. F. Hüttig, Proc. Intern. Symp. React. Solids Gothenburg 1952, 980. — G. F. Hüttig, Mh. Chem. 84, 272 (1953). — O. Theimer, Kolloid-Z. 132, 134 (1953). — G. F. Hüttig und H. Sales, Z. Elektrochem. 57, 534 (1953). — O. Theimer, Kolloid-Z. 133, 44 (1953). — G. F. Hüttig, W. Ebersold und H. Sales, Radex-Rundschau 1953, 489.

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen*.

XV. Mitteilung: Über das Pinoresinol.

Von

E. Ziegler und H. Junek.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 17. Februar 1954.)

Pinoresinol wird durch p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid (pN) unter Abspaltung der beiden Guajacylkerne gespalten, jedoch nicht durch Benzoldiazoniumchlorid (Bz). Eine Spaltung des Dehydrodiisoeugenols kann dagegen nicht erzwungen werden.

Die an relativ einfach gebauten Phenol- und Anilinderivaten^{1, 2} durchgeführte Spaltreaktion mittels Diazoniumverbindungen wurde am Pinoresinol versucht.

Das Pinoresinol ist bekanntlich eine in dem Überwallungsharz der Coniferen vorkommende Verbindung, der nach *H. Erdtmann*³ die Struktur I zukommt. *K. Freudenberg* und Mitarbeiter⁴ haben in jüngster Zeit gezeigt, daß dieser Naturstoff neben anderen Produkten aus dem Coniferylalkohol durch Redoxasen des dem Cambium benachbarten Gewebes der Coniferen entsteht. Seine weitere Dehydrierung führt zum Lignin.

Mit pN tritt, wie auf Grund der bisher gewonnenen Erkenntnisse zu erwarten war, Spaltung ein. Die Isolierung des Azokörpers III gestaltet sich nicht ganz einfach, da voraussichtlich das als zweites Spaltprodukt auftretende bicyclische Mittelstück IVa zur Verharzung neigt. Letzteres kann als cyclisches Halbacetal des symmetrischen Bisoxymethyl-succindialdehyds (IVb) aufgefaßt werden. Seine Anwesenheit konnte jedoch nicht, auch nicht mit Hilfe einer Abfangreaktion, nachgewiesen werden.

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

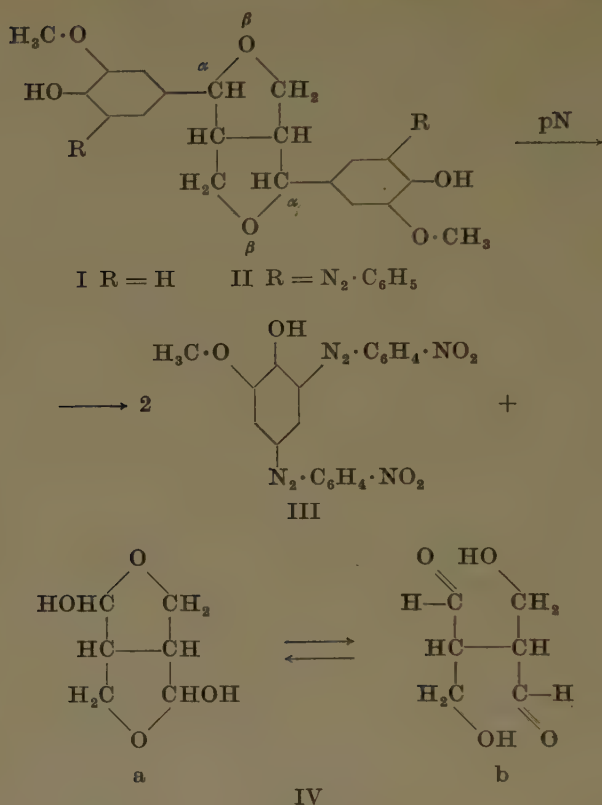
¹ *E. Ziegler*, Österr. Chem.-Ztg. **53**, 31 (1952).

² *E. Ziegler* und *G. Snatzke*, Mh. Chem. **84**, 278, 610 (1953).

³ *Ann. Chem.* **516**, 162 (1935).

⁴ *K. Freudenberg* und *H. Hübner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **85**, 1181 (1952).

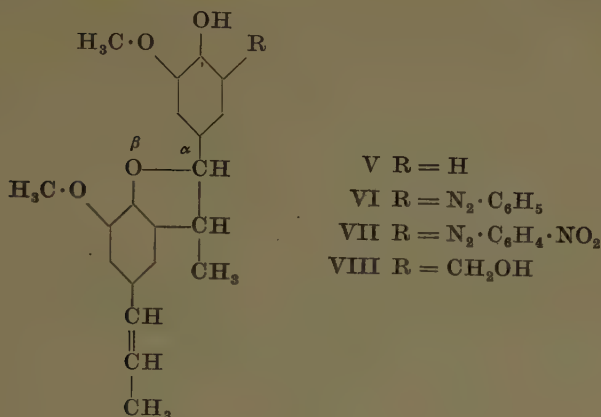
— *K. Freudenberg* und *D. Rasenack*, ebenda **86**, 755 (1953).



Bz vermag Pinoresinol nicht zu spalten, es kommt aber zu einer Umsetzung mit den in den o-Stellen noch reaktiven Guajacylkernen (II).

Dieses Verhalten stimmt überein mit dem des Phenolphthaleinmonomethyläthers², welcher durch pN gespalten wird, mit Bz dagegen nur ein Kernkupplungsprodukt unter Erhaltung des Molekülgerüsts gibt. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß in dem einen Falle ein Lactonsauerstoff, in dem anderen ein acetalartig gebundener Sauerstoff vorliegt. Die lockernde Wirkung dieser β -ständigen Atome ist jedoch so klein, daß nur das stärker wirkende pN eine Spaltung zu erzwingen vermag.

Anders liegen die Dinge beim Dehydro-diisoeugenol (V). Hier sitzt allerdings auch ein O-Atom in β -Stellung zum C_1 des Guajacylkernes, es ist aber ätherartig abgebunden. V entspricht demnach dem 4-Oxy-4'-methoxy-diphenylmethan¹ und es wird wie dieses sowohl mit Bz als auch pN unter Bildung von Kernkupplungsprodukten (VI und VII) umgesetzt. Mit Formaldehyd und wäßriger Natronlauge reagiert V zur Oxymethylverbindung VIII.



Experimenteller Teil.

(Mikroelementaranalysen: R. Kretz.)

1. Pinosresinol (I) mit pN.

a) Pinosresinol wird in 5%iger Natronlauge gelöst und wie üblich mit dem 4fach molaren Überschuß an p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid (pN) gekuppelt. Nach 10 Min. wird mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und der dunkelbraune, amorphe Niederschlag mehrmals mit Alkohol angerieben. Aus Nitrobenzol Nadeln erhält man das 2,4-Bis-(p-nitrobenzol)-guajacol (III) in schwarzblauen Nadeln vom Schmp. 268°.

C₁₉H₁₄O₆N₆. Ber. N 19,90. Gef. N 19,55.

b) Zum Vergleich wurde Guajacol unter analogen Bedingungen mit pN umgesetzt. Aus Nitrobenzol Nadeln vom Schmp. 269°.

C₁₉H₁₄O₆N₆. Ber. N 19,90. Gef. N 20,10.

2. Pinosresinol (I) mit Bz.

1,79 g Pinosresinol werden in 24 ml 5%iger Natronlauge gelöst und Bz in der etwas mehr als doppelmolaren (2,2) Menge zugegeben. Während der Kupplung sollen 22 ml NaOH zur Aufrechterhaltung der Alkalität beigesetzt werden. Das wie üblich abgeschiedene Rohprodukt wird in heißem Pyridin gelöst und durch Zugabe von Wasser in Kristallen erhalten. Aus Alkohol-Benzol gereinigt, schmilzt das Kupplungsprodukt II bei 178°. Gelbe Nadeln.

C₃₂H₃₀O₆N₄. Ber. N 9,89. Gef. N 10,15.

3. Dehydro-diisoeugenol (V) mit pN.

0,81 g Dehydro-diisoeugenol werden in 35 ml 5%iger Natronlauge gelöst und mit der doppelmolaren Menge pN gekuppelt. Das rote, durch Umfällen vorgereinigte, amorphe Kupplungsprodukt wird in Benzol gelöst und über eine Säule von Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei die Verunreinigungen in der Säule bleiben. Das benzolische Eluat hinterläßt beim Eindunsten Kristalle (VI), die aus Essigester gereinigt bei 187° schmelzen.

C₂₆H₂₅O₆N₃. Ber. N 8,95. Gef. N 8,83.

4. *Dehydro-diisoeugenol (V) mit Bz.*

Die unter analogen Bedingungen durchgeführte Kupplung mit Bz liefert ebenfalls ein vorerst amorphes Produkt. Durch Umlösen aus Pyridin-Wasser wird es dann kristallin. Aus Alkohol erhält man das Kupplungsprodukt VII in orangeroten Kristallen vom Schmp. 126°.

$C_{28}H_{26}O_4N_2$. Ber. N 6,51. Gef. N 6,60.

5. *Oxymethyl-dehydro-diisoeugenol (VIII).*

1,08 g Dehydro-diisoeugenol (V) werden in 40 ml 2,5%iger wäßr. Natronlauge gelöst, mit 5 ml 33%igem Formalin versetzt und die Lösung 70 Stdn. auf 50° erwärmt. Das durch Neutralisation mit Essigsäure erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton-Wasser vorgereinigt. Aus verd. Alkohol bzw. Toluol prismatische Kristalle vom Schmp. 123 bis 124°. Sie geben eine dunkelgrüne Eisenchloridreaktion.

$C_{21}H_{24}O_5$. Ber. C 70,76, H 6,78. Gef. C 70,93, H 6,66.

Untersuchungen über polykondensierte Trimethinfarbstoffe*.

Von

M. Pailer und Editha Renner-Kuhn.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 24. Februar 1954.)

Es wird die Darstellung höher molekularer Trimethinfarbstoffe der allgemeinen Formel III beschrieben. Die Auftrennung des Farbstoffgemisches erfolgte chromatographisch. Von den einzelnen Farbstoffen wurden die Absorptionsmaxima bestimmt, die sich nur sehr wenig unterscheiden.

Aus verschiedenen Gründen schien uns die Darstellung von leichtlöslichen Trimethinfarbstoffen höheren Molekulargewichtes interessant. Es sollten polykondensierte Farbstoffe vom Typ I dargestellt werden. Als Ausgangsmaterial wählten wir Di-(1-methyl-benzthiazolyl-4) (II). Das Dijodäthylat dieser Verbindung wurde mit einem Überschuß von Orthoameisensäureäthylester in der üblichen Weise zu Trimethinfarbstoffen der allgemeinen Formel III kondensiert. Es bildeten sich dabei erwartungsgemäß Farbstoffe verschiedener Molekülgröße. Im Chromatogramm trat eine Aufspaltung des Farbstoffgemisches in gleichfarbige Schichten ein, die verschiedenen Polykondensationsgraden entsprachen. Der Polykondensationsgrad P läßt sich durch indirekte „Endgruppen“-analyse bestimmen, und zwar aus dem Jodgehalt. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$P = \frac{100 - (\% J)}{\frac{m(\% J)}{J} - 100}$$

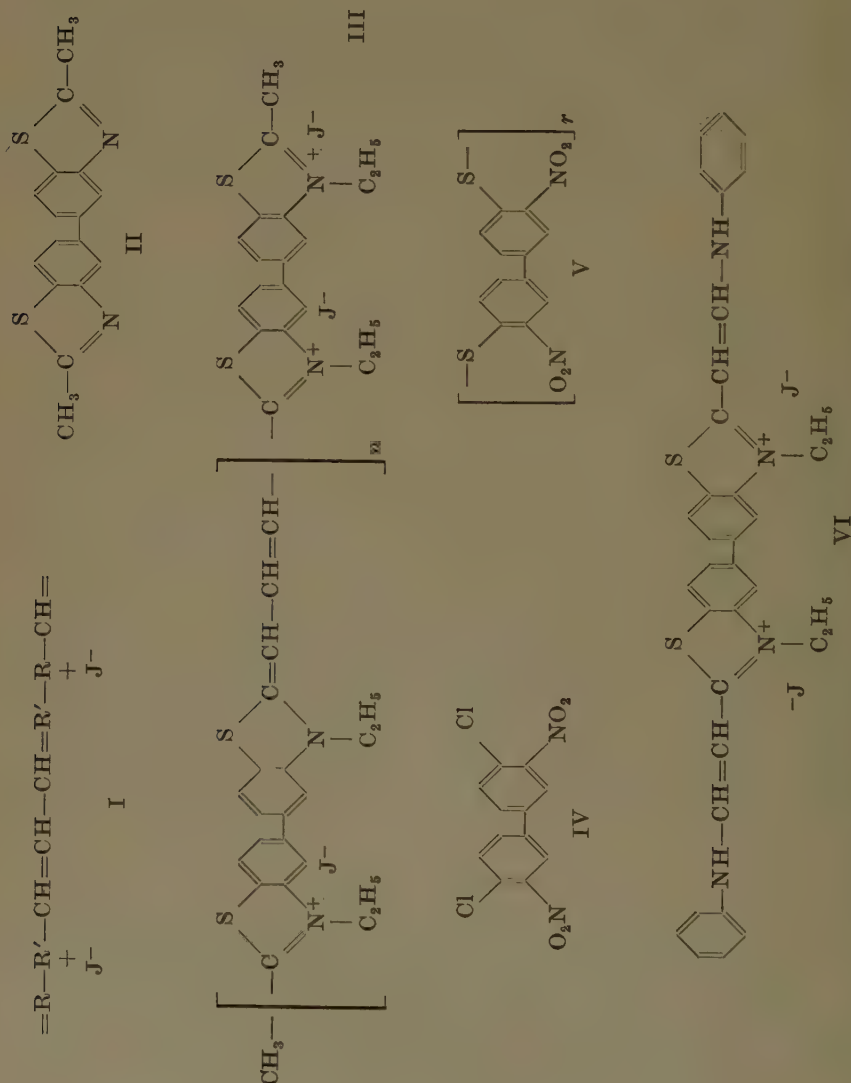
m = Molgewicht der monomeren Einheit, J = Atomgewicht von Jod.

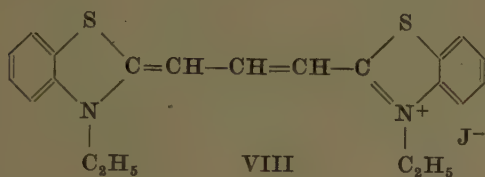
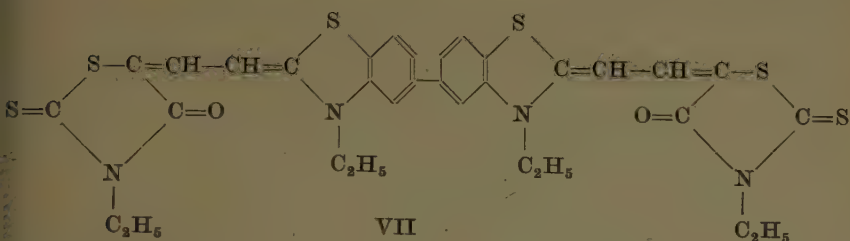
Mit Hilfe dieser Gleichung kann man nun sowohl an den chromatographisch getrennten Schichten den Grad der Kondensation feststellen,

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

als auch an Rohsubstanzen einen mittleren Polykondensationsgrad berechnen.

Die Unterschiede zwischen den Jodgehalten der einzelnen Polymerhomologen werden naturgemäß mit zunehmendem Kondensationsgrad kleiner. In dem Maße, als sich die $d(\% J)$ -Werte der Fehlergrenze der Analysenmethode nähern, wird P ungenauer. Durch eine einfache Fehlerrechnung läßt sich indes zeigen, daß für die bei unseren Produkten





auftretenden Polykondensationsgrade ($P_{\max.} = 6$) diese Berechnungsform wohl als eindeutig anzusehen ist.

Es wurden aus den Chromatogrammen Schichten mit Jodgehalten von 34,5%, 31,4% und 30,0% isoliert, was Polykondensationsgraden von 2, 3 und 4 entspricht. Der mittlere Polykondensationsgrad $\bar{P}$ lag bei einem Kondensationsansatz von 10 Molen Orthoameisenester und 1 Mol Dijodäthylat der Verbindung II in Alkohol bei 4,2 (Triäthylamin als Kondensationsmittel). In Pyridin erhielten wir mit Triäthylamin als Kondensationsmittel Farbstoffe von $\bar{P} = 5,8$. Die Verwendung von Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel verschlechterte die Gesamtausbeute und lieferte ein Farbstoffgemisch vom $\bar{P} = 3,9$.

Mit Hilfe der Gleichung

$$M = P \cdot m + J$$

(P = Polykondensationsgrad, m = Molgewicht der monomeren Einheit, J = Atomgewicht Jod) läßt sich das mittlere Molgewicht (M) berechnen. Bei der in Pyridin durchgeführten Kondensation erhielten wir ein Produkt vom mittleren Molgewicht 2950.

Sämtliche erhaltenen Farbstoffe waren in Alkohol gut, in Wasser relativ gut löslich.

Von den einzelnen Polymerhomologen wurden in methylalkoholischer Lösung Spektren aufgenommen. Die Maxima lagen durchwegs zwischen 575 $m\mu$ und 580 $m\mu$. Das Gebiet der Absorption ist gegenüber dem des einfachen Benzthiazolfarbstoffes (VIII) nur unwesentlich verschoben. Ebenso ist die Grünläcke vorhanden.

Ein vom Dijodäthylat der Verbindung II hergestellter Merocyanin-farbstoff erwies sich als sehr schwer löslich. (Näheres im experimentellen Teil.)

Das als Ausgangsmaterial verwendete Di-(1-methylbenzthiazolyl-4) (II) wurde auf folgendem Wege dargestellt:

Aus 3,3'-Dinitro-4,4'-dichlordiphenyl (IV) (aus Dinitrobenzidin durch Sandmeyer-Reaktion erhalten) wurde durch Kochen mit Natriumpolysulfid in alkoholischer Lösung ein gelbes Polysulfid (V) gefällt, das schon H. Hodgson und P. Holt¹ als Zwischenprodukt bei der Darstellung von 3,3'-Dinitro-4,4'-dimethylthiol-diphenyl erhalten hatten. Die Reduktion der Nitrogruppe wurde in Eisessig mit Zinkstaub und konz. Salzsäure durchgeführt. Dabei wurde gleichzeitig die S—S-Bindung gesprengt und das Mercaptan als Zinksalz isoliert. Der Ringschluß zum Thiazol (II) wurde mit Acetanhydrid erreicht. Während sich beim Kochen mit Äthyljodid am Rückflußkühler nur ein Monojodäthylat bildete, wurden beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 140° beide Stickstoffe quaternisiert.

Experimenteller Teil.

Reduktion des Polysulfids V zum 3,3'-Diamino-4,4'-dithioldiphenyl: 47 g des Polysulfids V wurden in 250 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und abwechselnd portionenweise 80 g Zinkstaub und 100 ml konz. HCl innerhalb 1 Std. eingetragen. Die Flüssigkeit geriet hierbei ins Sieden und die Zugabe von Zinkstaub und Säure wurde so reguliert, daß die Reaktion nicht zu stürmisch wurde. Zuletzt wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, heiß vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat in dünnem Strahl unter Rühren in 5 l kaltes Wasser gegossen. Es fiel sofort die weiße Zinkverbindung aus. Nach 1- bis 2tägigem Stehen wurde dekantiert, die Zinkverbindung abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 60° im Vak. getrocknet. Ausbeute 35 g, das sind 74,4% d. Th.

$C_{12}H_{10}N_2S_2Zn$. Ber. Zn 20,9. Gef. Zn 20,4.

Ringschluß zum Di-(1-methyl-benzthiazolyl-4) (II): 34 g Zinkverbindung wurden mit 200 ml Benzol und 200 ml Acetanhydrid 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel und das überschüssige Acetanhydrid wurden im Vak. verdampft und der Rückstand durch Schütteln mit $CHCl_3$ und 5%iger NaOH in Lösung gebracht. Die wäßr. Schicht wurde 5mal mit je 40 ml $CHCl_3$ ausgeschüttelt, die vereinigten $CHCl_3$ -Lösungen mit Kalziumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der zähflüssige Rückstand an der Hochvakuumpumpe destilliert. Bei 190 bis 200° ging ein farbloses Öl über, das alsbald erstarrte und bei 190° resublimiert wurde. Umkristallisiert aus $CHCl_3$ und Äther, weiße Schüppchen vom Schmp. 208°. Ausbeute 16,3 g, das sind 51% d. Th.

$C_{16}H_{12}N_2S_2$. Ber. C 64,8, H 4,05, N 9,3. Gef. C 64,8, H 4,1, N 9,0.

Di-(1-methyl-benzthiazolyl-4)-dijodäthylat: 10 g (II) wurden mit 17 g Äthyljodid im Einschlußrohr 4 Tage auf 140° erhitzt. Das gebildete Jod-

¹ H. Hodgson und P. Holt, J. Chem. Soc. London 1937, 37.

äthylat wurde mit Aceton aus dem Rohr gespült, abgesaugt und zuerst aus Wasser und dann aus Eisessig umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln. Schmp. 237° (Zers.). Ausbeute 14,7 g, das sind 87% d. Th.

$C_{20}H_{22}N_2S_2J_2$. Ber. J 41,8. Gef. J 41,6.

Polykondensation zu dem Farbstoffgemisch der Formel III.

4 g Dijodäthylat wurden in 50 ml heißem Alkohol gelöst und mit 14 g Orthoameisensäureäthylester und 0,5 ml Triäthylamin versetzt. Nach 5stündigem Kochen war die Lösung undurchsichtig schwarzrot. Die heiße Lösung wurde filtriert. Nach Stehen des Filtrats über Nacht im Eisschrank hatte sich ein Teil des Farbstoffes als schwarzgrün schillerndes, kristallinisches Pulver abgeschieden (2,9 g). Der Rest wurde mit Äther gefällt, abgesaugt, in wenig Alkohol aufgenommen und durch Zugabe einer kleinen Menge gesättigter KJ-Lösung zur Kristallisation gebracht (0,4 g). Ausbeute 3,3 g.

Chromatogramm: Aluminiumoxyd nach Brockmann, Lösungsmittel $CHCl_3$, entwickeln mit $CHCl_3$ -Alkohol-Gemischen (bis 5% Alkohol).

Bei der Auftrennung unseres Farbstoffgemisches wurden sieben rote Schichten beobachtet: Die Schichten wurden mechanisch getrennt, die untersten drei nochmals chromatographiert und die einzelnen Farbstoffe eluiert. Aus der Chloroformlösung wurde die reine Komponente durch Zusatz von Äther ausgefällt. Auf diese Weise wurden aus insgesamt 0,65 g eingesetztem Rohprodukt 0,4 g der Schicht 5, 0,08 g der Schicht 6 und 0,06 g der Schicht 7 gewonnen.

Berechnung der Polykondensationsgrade aus dem Jodgehalt der einzelnen Schichten.

Schicht 7:	Gef. J 34,5. Ber. P 1,98.
Schicht 6:	Gef. J 31,4. Ber. P 3,2.
Schicht 5:	Gef. J 30,0. Ber. P 4,3.
Rohsubstanz:	Gef. J 30,1. Ber. P 4,2.

Eine genaue Bestimmung des Polykondensationsgrades der weiteren Schichten war aus Substanzmangel nicht möglich. Die restlichen Schichten wurden durch mechanischer Trennung mit Methanol eluiert und von allen Farbstoffen in methanol. Lösung Spektren aufgenommen.

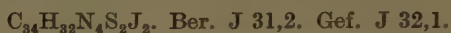
Absorptionsmaxima: Schicht 1: 581 m μ , Schicht 2: 583 m μ , Schicht 3: 578 m μ , Schicht 4: 577 m μ , Schicht 5: 575 m μ , Schicht 6: 576 m μ , Schicht 7: 575 m μ .

Polykondensation in Pyridin: Die Reaktion verlief analog der obigen. Der Jodgehalt der Rohsubstanz betrug 29,1%, was einem mittleren Polykondensationsgrad von 5,8 entspricht. Aus 5 g Dijodäthylat wurden 3,7 g reines Farbstoffgemisch erhalten.

Darstellung eines Merocyaninfarbstoffes aus dem Dijodäthylat von II.

Di-(1-anilidovinyl-benzthiazolyl-4)-dijodäthylat (VI): 4 g Dijodäthylat wurden mit 4 g Äthylisofornanilid auf 130° erhitzt. Nach $\frac{1}{2}$ stünd. Erhitzen wurde erkalten gelassen und mit Äther ein braunes Produkt gefällt, das aus viel Methanol umkristallisiert wurde. Nebenbei entstandener Farbstoff

bleibt dabei in Lösung. Gelbe Nadelchen. Schmp. 271° (Zers.). Ausbeute 1,85 g, das sind 35% d. Th.



Di-(N-äthyl-benzthiazolyl-4)-1,1'-di-(N-äthylrhodanin)-merocyanin (VII)
1,8 g (VI) wurden in 20 ml Pyridin mit 1 g N-Äthylrhodanin 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbte sich tiefviolett. Beim Stehen in Eisschrank fällt ein braunviolett Produkt aus; glänzende Blättchen aus Pyridin. Schmp. 167° . Ausbeute 1,1 g, das sind 55% d. Th. Absorptionsmaximum: 552 m μ .

Die Analysen wurden von Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Zur Kenntnis der α -Amino-N-carbonsäure-dihydrazide und ihrer Derivate*.

Von

K. Schlögl, J. Derkosh und E. Wawersich.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. März 1954.)

Energetische Hydrazinbehandlung von N-Carbalkoxy-(zweckmäßig N-Carbobenzoxo-)aminosäureestern¹ und -peptiden führt zu Dihydraziden von α -Amino-N-carbonsäuren (I). Diese erleiden beim Erhitzen mit Wasser unter Abspaltung von Hydrazin Ringschluß zu cyclischen Verbindungen, für die im Gegensatz zur früheren Annahme¹ die Struktur von 3-Amino-5-alkyl-(aryl-)hydantoinen (II) wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Zusammen mit den früher erhaltenen¹ wurden die Amino-hydantoine von 10 α -Aminosäuren dargestellt und im Zusammenhang mit einigen Reaktionen dieser Stoffklasse, vor allem solcher, die zur Klärung der Struktur beitragen konnten, mehrere Derivate beschrieben.

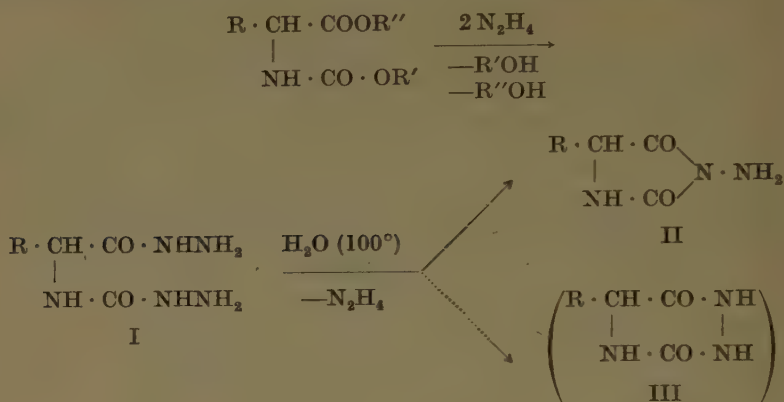
Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse schienen vor allem im Hinblick auf die Möglichkeit der Anwendung auf die Konstitutionsbestimmung von Peptiden von einigem Interesse².

Während bei der vorsichtigen Behandlung von N-Carbalkoxy-aminosäure-estern mit Hydrazin die N-Carbalkoxy-aminosäure-hydrazide entstehen, die, besonders was die N-Cbzo-Verbindungen betrifft, in größerer Zahl als Ausgangssubstanzen für die *Bergmannsche* Peptidsynthese Verwendung fanden, bilden sich bei energischer Hydrazinolyse — wie schon früher gezeigt werden konnte¹ — Dihydrazide von α -Amino-N-carbonsäuren (I). Diese Reaktion, die sich auch auf N-Cbzo-Peptide ausdehnen ließ, wurde nun vor allem im Hinblick auf die Möglichkeit, sie zur Konstitutionsbestimmung von Peptiden heranzuziehen (siehe

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ K. Schlögl und G. Korger, *Mh. Chem.* 82, 799 (1951).

eine folgende Mitteilung²), näher untersucht und die Umsetzungen des Dihydrazide (I) und ihrer Derivate etwas eingehender studiert.



Die Dihydrazide (I) sind vor allem dadurch interessant, daß sie beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösung unter Abspaltung von Hydrazin Ringschluß erleiden, der theoretisch in 2 Richtungen (nach II oder III) verlaufen konnte. Den dabei erhaltenen Verbindungen fehlt jedoch basischer Charakter — so lassen sie sich unter anderem glatt aus saurer Lösung mit Äther extrahieren — und dieses Verhalten war vor allem der Grund, daß wir anfänglich¹ die Formulierung III, also die eines Hexahydrodioxo-triazins vorzogen. Als weitere Beweise für diese Annahme konnten auch das negative Ausfallen der Aminostickstoffbestimmung und die fehlende Reaktion mit Benzaldehyd und Aceton herangezogen werden. Allerdings waren alle diese Untersuchungen nur an dem Phenylalaninderivat (II bzw. III, R = Benzyl) ausgeführt worden.

Die neuerliche Beschäftigung mit dieser Stoffklasse im Zusammenhang mit dem oben erwähnten Problem des Peptidabbaues veranlaßte uns nun zur Darstellung einiger weiterer Verbindungen dieser Art und zur eingehenderen Untersuchung der bisher dargestellten, wobei sich einige Tatsachen ergaben, die die Aminohydantoinform (II) als die wesentlich wahrscheinlichere erscheinen lassen. Im folgenden soll nun über diese Tatsachen sowie über einige Reaktionen der neuen Stoffklasse berichtet werden.

Außer den bereits beschriebenen¹ Derivaten, die sich von den Aminosäuren Alanin, Leucin, Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan ableiten und die in der Tabelle 1 noch einmal enthalten sind, stellten wir weitere fünf von den Aminosäuren Valin, Methionin, Lysin, Glutaminsäure und C-Phenyl-glycin dar (siehe Tabelle 1). Die Synthese erfolgte aus:

² K. Schlögl, F. Wessely und E. Wawersich, Mh. Chem. 85 (1954), im Druck

gehend von den N-Cbzo-Aminosäure-methylestern, die wir in allen Fällen durch Methylierung der N-Cbzo-Aminosäuren mit Diazomethan gewannen; diese Ester wurden dann mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat in der Hitze zu den Dihydraziden (I) umgesetzt, die schließlich beim Erhitzen der wäßrigen Lösung die gewünschten Verbindungen (II) lieferten.

Während die Dihydrazide (I) ebenfalls in der Tabelle 1 enthalten sind, finden sich die übrigen Zwischenprodukte, also die Cbzo-Aminosäure-methylester und -hydrazide, soweit noch nicht beschrieben, in der Tabelle 2.

Bei den Aminosäuren Valin, Methionin und C-Phenyl-glycin verliefen alle Reaktionen glatt und lieferten in allen Stufen kristallisierte Verbindungen in guten Ausbeuten. Auch das Lysin, das in Form seines α, ϵ -Di-Cbzo-Esters umgesetzt wurde, bot weiter keine Schwierigkeiten, da sich die ϵ -Cbzo-Gruppe gegen Hydrazin unter den angewandten Bedingungen als weitgehend resistent erwies und wir daher als Endprodukt die an der ϵ -Aminogruppe durch den Cbzo-Rest substituierte Verbindung (II, $R = \text{Cbzo} \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_4-$) erhielten. Diese Resistenz ϵ -acylierter Lysine wurde auch in anderen Fällen beobachtet; so ist z. B. die ϵ -Benzoylaminogruppe weit säurestabiler als die entsprechende α -Gruppierung³ und wir konnten eine weitgehende Alkalistabilität der ϵ -Cbzo-Gruppe beobachten⁴.

Einige Schwierigkeiten dagegen traten bei der Glutaminsäure auf. Das über den N-Cbzo-Glutaminsäure-diäthylester mit Hydrazin ohne weiteres erhältliche Trihydrazid (IV), das als Tribenzalverbindung identifiziert wurde, gab wohl beim Erhitzen mit Wasser Ringschluß zur Verbindung V, die wieder als Dibenzalverbindung (VI) gefaßt werden konnte, aber die γ -Hydrazidgruppe in V ließ sich auch bei längerem Erhitzen mit Säuren nicht zur freien Carboxylgruppe (VIII) verseifen. Aus der wäßrigen Lösung ließ sich mit Benzaldehyd immer wieder die Dibenzalverbindung (VI) erhalten, während nach längerer und energischer Säureeinwirkung auch der Hydantoinring aufgespalten wurde und Glutaminsäure in größeren Mengen nachgewiesen werden konnte.

Die andere Möglichkeit, zur gewünschten Verbindung (VIII) zu kommen, lag in der Hydrazinolyse eines N-Cbzo- α -Glutamyl-peptides, zweckmäßig des Glu-Gly-Derivates, bei dem die γ -COOH-Gruppe primär schon frei vorlag. Dabei ließ sich wenig des Dihydrazids (VII) — wieder in Form der Dibenzalverbindung — isolieren und nach Wasserverkochen konnte durch Ätherextraktion auch tatsächlich — wenn auch in geringer Menge — die gewünschte Glutaminsäureverbindung (VIII) erhalten

³ E. Fischer und F. Weigert, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3772 (1902). — P. Karrer und M. Ehrenstein, Helv. Chim. Acta **9**, 323 (1926).

⁴ K. Schlögl und H. Fabitschowitz, Mh. Chem. **84**, 937 (1953).

Tabelle 1. α -Amino-N-carbonsäure-dihydrazide (I) und 3-Aminohydantoine (II).

Derivat der Aminosäure ⁵	R =	I II	Umkrist. aus	Schmp. ⁶ ° C	Summen- formel	Ber.			Gef.		
						C	H	N	C	H	N
Alanin ¹	CH ₃	I II		165—166 135—136	C ₄ H ₁₁ O ₂ N ₅ C ₄ H ₇ O ₂ N ₃						
Leucin ¹	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	II		150—153	C ₇ H ₁₃ O ₂ N ₃						
Phenylalanin ¹	C ₆ H ₅ CH ₂	I II		145—147 205—206	C ₁₀ H ₁₅ O ₂ N ₅ C ₁₀ H ₁₁ O ₂ N ₃						
Tyrosin ¹	HOC ₆ H ₄ CH ₂	I II		185—186 215—216	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ N ₅ C ₁₀ H ₁₁ O ₃ N ₃						
Tryptophan ¹	C ₆ H ₅ N	II		220—223	C ₁₂ H ₁₂ O ₂ N ₄						
Valin	(CH ₃) ₂ CH	I II	Äthanol	158—160 140—142	C ₆ H ₁₅ O ₂ N ₅ C ₆ H ₁₁ O ₂ N ₃	38,08 45,85	7,99 7,05		38,25 45,74	7,89 7,02	
Methionin	CH ₃ SCH ₂ CH ₂	I II	Äthanol	110—113 120—121	C ₆ H ₁₅ O ₂ N ₅ S C ₆ H ₁₁ O ₂ N ₃ S	38,09	5,86	31,66	38,01	5,73	31,57
ϵ -Cbzo-Lysin	CbzoNH(CH ₂) ₄	I II	Äthanol Wasser	154—156 118—120	C ₁₅ H ₂₄ O ₄ N ₆ C ₁₅ H ₂₀ O ₄ N ₄	56,24	6,29	23,85	56,12	6,23	23,37
Glutaminsäure	HOOC · CH ₂ CH ₂	I ⁷ II ⁸	Äth.-H ₂ O Äthanol	144—151 154—159	C ₂₀ H ₂₁ O ₄ N ₆ C ₁₃ H ₁₃ O ₄ N ₃	60,75	5,35	15,27	61,42	5,72	15,00
Glutaminsäure- γ -hydrazid	NH ₂ NHCOCH ₂ CH ₂	I ⁹ II ⁷	Äthanol Äthanol	193—195 214—217	C ₂₇ H ₂₇ O ₃ N ₇ C ₂₀ H ₁₉ O ₃ N ₅	63,65	5,07	19,71	63,42	5,13	19,49
C-Phenyl-glycin	C ₆ H ₅	I II	Äthanol Äthanol	171—174 156—158	C ₉ H ₁₃ O ₂ N ₅ C ₉ H ₉ O ₂ N ₃	56,54	4,75	31,38	56,68	4,91	30,84
Serin	HO · CH ₂	I	Äth.-H ₂ O	157—159	C ₄ H ₁₁ O ₃ N ₅	27,12	6,26		27,35	6,25	

⁵ Bei allen Aminosäuren mit Ausnahme der Glutaminsäure (D-Glu) wurden die DL-Formen verwendet.

werden; sie war allerdings nicht zur Kristallisation zu bringen, erwies sich aber nach Analyse und Hydrolyse, bei der nur Glu erhalten wurde, als die Verbindung VIII. In der wäßrigen Lösung befand sich aber neben Glycin noch als Hauptmenge das nicht extrahierbare Dihydrazid (V), das als Dibenzalverbindung (VI) isoliert und identifiziert wurde. Es war also die freie γ -Carboxylgruppe der Glu durch die Hydrazinbehandlung in das Hydrazid übergeführt worden. Das erinnert unter anderem auch an die leichte Veresterbarkeit der Glu zu γ -Estern¹⁰. Es werden auch, worauf in der folgenden Mitteilung² näher eingegangen werden wird, freie Carboxylgruppen von Monoamino-monocarbonsäuren unter den angewandten Bedingungen schon teilweise in die Hydrazide übergeführt, aber weitaus nicht in einem solchen Ausmaß wie die γ -Carboxylgruppe der Glu. Die erwähnten Glutaminsäurederivate sind als Benzalverbindungen in der Tabelle 1 enthalten.

Ferner versuchten wir noch den Ringschluß der

¹⁰ Siehe z. B. K. Heyns, W. Koch und W. Königsdorf, Naturwiss. 39, 381 (1952).

Tabelle 2. N-Cbzo-Aminosäure-methylester und -hydrazide.

Cbzo-Aminosäure ⁵	Cbzo-Aminosäure-methylester (ME) Cbzo-Aminosäure-hydrazid (H)	Umkrist. aus	Schmp. °C	Sdp. ¹¹ °C	Summenformel	Ber. N	Gef. N
Phenylalanin	ME	Äther-PÄ	74—76	—	C ₁₈ H ₁₉ O ₄ N	4,47	4,43
Valin	ME	—	—	115—125	C ₁₄ H ₁₉ O ₄ N	—	—
Glutaminsäure	H	Äthanol-H ₂ O	153—155	—	C ₁₃ H ₁₉ O ₃ N ₃	15,84	16,06
C-Phenylglycin	Di-H	Äthanol	200—201	—	C ₁₃ H ₁₉ O ₄ N ₅	22,65	22,80
	ME	Äther-PÄ	76—77	140—150	C ₁₇ H ₁₇ O ₄ N	4,68	5,02
	H	Äthanol	151—155	—	C ₁₆ H ₁₇ O ₃ N ₃	14,04	14,32
Serin	ME	—	—	140—150	C ₁₂ H ₁₅ O ₃ N	—	—
	H	Äthanol	152—155	—	C ₁₁ H ₁₅ O ₄ N ₃	15,69	16,50
L-Cystin	Di-ME	Äther-PÄ	57—61	—	C ₂₄ H ₂₈ O ₈ N ₂ S ₂	5,22	4,93
	Di-H	Äthanol	160—162 (180—183)	—	C ₂₂ H ₂₈ O ₈ N ₆ S ₂	15,67	15,52

¹¹ Luftbadtemp. bei der Destillation im Kugelrohr bei 0,01 Torr.

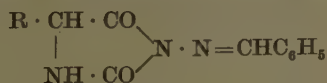
Dihydrazide der Aminosäuren Serin und Cystin. Das Dihydrazid des Serins (I, $R = HO \cdot CH_2$) ließ sich noch glatt auf dem üblichen Wege gewinnen (Tabelle 1), lag aber auch nach längerem Kochen mit Wasser noch unverändert bzw. in nicht extrahierbarer Form vor. Dies erinnert an das Dihydrazid des Glycins, bei dem ebenfalls kein Ringschluß mehr erreicht werden konnte¹.

Beim Cystin endlich lagen die Verhältnisse noch unübersichtlicher und es konnten keine eindeutigen Ergebnisse mehr erhalten werden.

Der Di-Cbzo-L-Cystin-dimethylester und das Dihydrazid waren wohl noch glatt zugänglich (Tabelle 2), doch führte das Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin zu keinen definierten Reaktionsprodukten. Cystin selbst wird beim Erhitzen mit Hydrazin zu Cystein reduziert, wie das positive Ausfallen der Nitroprussidreaktion und der papierchromatographische Nachweis des gebildeten Cysteins (in Form des Reaktionsproduktes mit N-Äthylmaleinimid¹² bewiesen. Wurde aber Cystin mit Hydrazinhydrat unter Äthanolzusatz umgesetzt, so trat eigenartigerweise deutliche H_2S -Entwicklung auf, die, wie quantitative H_2S -Bestimmungen zeigten, noch viel stärker beim Di-Cbzo-dimethylester vorherrschte. Es wurden nämlich beim 6stünd. Erhitzen mit Hydrazinhydrat-Äthanol (1 : 1) aus Cystin 8%, aus dem Ester dagegen 30% des Schwefels in Form von H_2S entbunden, während beim Erhitzen mit reinem Hydrazinhydrat keinerlei H_2S -Entwicklung zu beobachten war. Aus dem hydrazinbehandelten Di-Cbzo-methylester (ohne Äthanol) konnte weder vor noch nach dem Wasserverkochen ein definiertes Produkt — auch nicht in Form einer Benzalverbindung — gefaßt werden.

Es schien daher zweckmäßig, primär mit Perameisensäure zum Cysteinsäurederivat zu oxydieren. Aus dem Oxydationsprodukt konnte zwar bei vorsichtiger Hydrazinbehandlung noch das Cbzo-Cysteinsäure-hydrazid als Hydraziniumsalz isoliert werden, doch nach Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin war auch hier kein eindeutiges Reaktionsprodukt mehr zu erhalten. Ätherextraktion nach dem Wasserverkochen lieferte nur Spuren einer Substanz, die sowohl nach direkter Papierchromatographie (ammoniakal. $AgNO_3$), als auch nach Chromatographie des Hydrolysats (Ninhydrin) nur einzelne unidentifizierbare Flecken ergab.

Die Isolierung von Benzalverbindungen bei den Glutaminsäurederivaten (z. B. VI) hatten die Vermutung nahegelegt, daß im Gegensatz zu den Beobachtungen beim Phenylalanin¹ die fraglichen Verbindungen (II bzw. III) doch mit Benzaldehyd reagierten, wodurch die Annahme der Struktur von 3-Aminohydantoinen (II) sehr an Wahr-



IX

scheinlichkeit gewann. Wir dehnten also die Umsetzung mit Benzaldehyd auch auf die anderen Aminohydantoinen aus und konnten in allen unter-

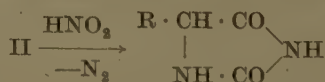
¹² E. Friedmann, D. H. Marrian und I. Simon-Reuss, Brit. J. Pharmac. 4, 105 (1949).

Tabelle 3. Benzalverbindungen (IX) der 3-Aminohydantoine.

Derivat der Aminosäure ^a	R =	Umkrist. aus	Schmp. °C	Summenformel	Ber.		Gef.	
					C	H	C	H
Alanin	CH ₃	Äthanol-H ₂ O	145—148	C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N ₃	60,82	5,10	60,61	5,15
Phenylalanin	C ₆ H ₅ CH ₂	Äthanol	151—152	C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N ₃	69,61	5,15	69,21	5,11
Tyrosin	HOC ₆ H ₄ CH ₂	Äthanol	230—232	C ₁₇ H ₁₅ O ₃ N ₃	66,01	4,89	65,94	4,93
C-Phenyl-Glycin	C ₆ H ₅	Äthanol	218—222	C ₁₆ H ₁₃ O ₂ N ₃	68,81	4,69	68,60	4,53

suchten Fällen definierte Benzalverbindungen der Formel IX fassen. Bei weniger wasserlöslichen Aminohydantoinen, besonders dem des Phenylalanins, muß die Umsetzung mit Benzaldehyd in viel Wasser und in homogener Lösung, eventuell nach Erwärmen ausgeführt werden, da man sonst keine oder nur sehr unvollständige Umsetzung erhält. Mit Aceton hingegen ist auch nach mehrstündigem Kochen keine Reaktion festzustellen und auch mit Dinitrofluorbenzol reagierte das Phenylalanin-Derivat in homogener wäßr.-alkohol. Lösung nicht. Die Benzalverbindungen der Formel IX sind in der Tabelle 3 enthalten.

Eine weitere wesentliche Aussage zugunsten einer der beiden möglichen Formen (II oder III) mußte die Behandlung mit salpetriger Säure bringen. Während Triazine damit nicht reagieren durften, sollten Aminohydantoinen zum zugrunde liegenden Hydantoin desaminiert werden. Wie in der ersten Arbeit¹ über dieses Thema erwähnt, hatte das Phenylalanin-Derivat bei der Bestimmung nach *Van Slyke* keinen Amino-stickstoff geliefert und das wurde als wesentliche Stütze für die Triazinstruktur angesehen. Allerdings waren die Bestimmungen damals noch in der bis jetzt üblichen Weise¹³ ausgeführt worden. In der neuen, von *G. Kainz* entwickelten Apparatur¹⁴ jedoch ließ sich bei den geprüften Verbindungen jeweils ein Mol N₂ → wenn auch langsamer als im Falle von α-Amino-stickstoff — entbinden. Im präparativen Maßstab erhielten wir aus den Alanin-, Phenylalanin- und C-Phenyl-glycin-derivaten die entsprechenden Hydantoinen: 5-Methyl-, 5-Benzyl- und 5-Phenyl-hydantoin, die durch Mischschmelzpunkt bzw. Analyse eindeutig identifiziert wurden.



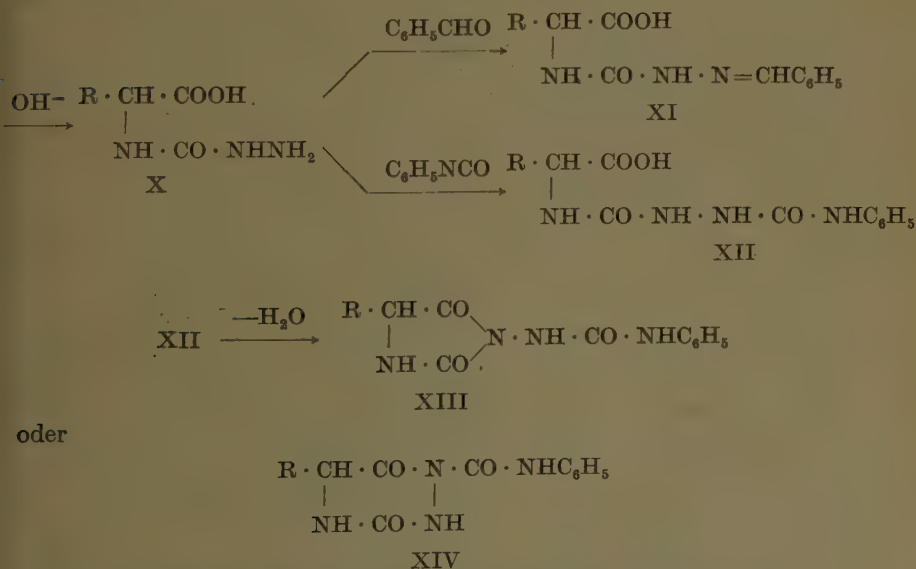
¹³ Siehe z. B. *F. Pregl-H. Roth*, Quantitative organische Mikroanalyse, 5. Aufl., S. 210. Wien: Springer-Verlag. 1947.

¹⁴ *G. Kainz*, Mikrochim. Acta (Wien) 1953, 349.

Eine weitere, für die Struktur allerdings nicht mehr beweisende Reaktion, der die Aminohydantoine unterworfen werden können, ist die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, bei der wir aus dem Phenylalanin-derivat eine Diacetyl- und aus dem C-Phenyl-glycin-derivat eine Triacetylverbindung erhielten.

Während alle bisher erwähnten Reaktionen unter Erhaltung des Ringsystems verliefen, ist es anderseits sehr leicht möglich, mit verd. Alkali Ringsprengung zu erreichen, was aber natürlich wieder nicht beweisend für eine der beiden Strukturen ist. Diese überaus leichte Ringöffnung konnte auch von *Schauenstein* und *Perko*¹⁵ bei ihren interessanten UV-spektrographischen Untersuchungen der hier behandelten Stoffklasse festgestellt werden.

Rein qualitativ kann die Ringöffnung und die damit erfolgende Bildung von Hydrazidsäuren (X) auch sehr leicht mit ammoniakal. AgNO_3 -Lösung nachgewiesen werden. Während nämlich die Aminohydantoine als solche ammoniakal. AgNO_3 nicht reduzieren, tritt bereits kurz nach dem Lösen in Lauge starke Reduktion ein. Besser noch wird diese Reaktion am Papier durch Besprühen mit 0,1 n Lauge, Trocknen und erneutem Besprühen mit ammoniakal. AgNO_3 -Lösung ausgeführt, in welcher Form sie auch gute Dienste zum papierchromatographischen Nachweis der Aminohydantoine leistete¹⁶, über den in der folgenden Mitteilung² ausführlicher berichtet werden wird.



¹⁵ *E. Schauenstein* und *G. Perko*, Z. Elektrochem. **57**, 927 (1953).

¹⁶ *K. Schlögl* und *E. Wawersich*, Naturwiss. **41**, 38 (1954).

Tabelle 4. Benzal- (XI) und Phenylisocyanatverbindungen (XII) der Hydrazidsäuren X.

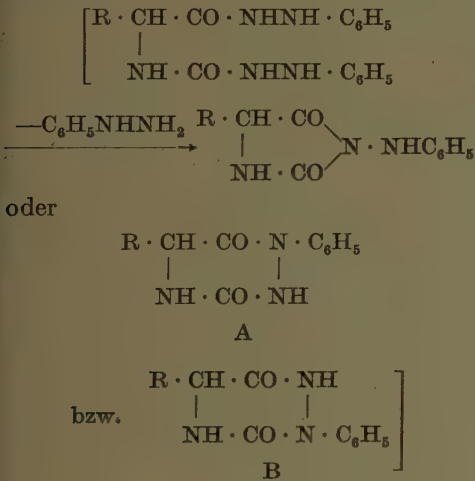
Derivat der Aminosäure ³	R =	XI XII	Umkrist. aus	Schmp. °C	Summenformel	Ber. Äqu.-Gew.	Gef. Äqu.-Gew.
Alanin	CH_3	XI	Äthanol	190—191	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$	235	237
Methionin	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2$	XI	Äthanol (70%)	168—171	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$	295	296
Phenylalanin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	XI	Äthanol	205—208	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$	311	310
		XII	Äthanol- H_2O	208—213	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$	342	334
Tyrosin	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	XI	Äthanol- H_2O	197—199	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$	327	333
C-Phenyl-Glycin	C_6H_5	XI	Äthanol	210—211	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$	297	312
		XII	Äthanol	202—203 (230—234)	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$	328	326

Präparativ können die bei der Laugebehandlung entstehenden Hydrazidsäuren (X) in Form ihrer Benzal- (XI) oder Phenylisocyanatverbindungen (XII) gefaßt werden und stellen in dieser Form gut kristallisierende Substanzen dar (siehe Tabelle 4).

Beim Ringschluß der Benzalverbindungen (XI) wären die Benzalverbindungen (IX) der Aminohydantoine zu erwarten gewesen, aber beim Versuch, diesen Ringschluß durch Erwärmen mit Säuren herbeizuführen, erhielten wir im Falle des Phe-Derivates nur mehr das unsubstituierte 5-Benzyl-3-aminohydantoin; es war also die Benzalverbindung gespalten worden. Die Phenylureidoverbindungen (XII) hingegen ließen sich in den 2 untersuchten Fällen (R = Benzyl und Phenyl) beim Erwärmen in Eisessig-Salzsäure unter Wasserabspaltung glatt in die cyclischen Verbindungen überführen, von denen wieder 2 Formulierungen (XIII und XIV) möglich sind. In Analogie zum Ringschluß der Dihydrazide (I) wäre aber die Struktur XIII vorzuziehen.

War nun nach den bisher erwähnten Versuchen die Formulierung der bei der Wasserverkochung der Dihydrazide (I) entstehenden Verbindungen als Aminohydantoine (II) weitgehend gesichert, so wollten wir zur endgültigen Klärung dieser Frage noch einige chemische Tatsachen heranziehen. Wenn auch diese weiteren Untersuchungen nicht zum Ziel, nämlich einer eindeutigen Aussage zugunsten einer der beiden Formen führte, so sollen sie doch hier kurz Erwähnung finden, da sie einige in anderem Zusammenhang nicht ganz uninteressante Ergebnisse zeitigten.

Von den chemischen Versuchen sei zuerst der erwähnt, die den Dihydraziden entsprechenden Di-phenylhydrazide darzustellen, aus deren Ringschluß ein Einblick in den Mechanismus der Hydrazinabspaltung zu erhoffen war. Je nachdem der Ringschluß des Di-phenylhydrazids zum Aminohydantoin oder Triazin erfolgte, waren eine einheitliche oder ein Gemisch zweier Verbindungen (A und B) zu erwarten. Auch bei durchaus energischer Behandlung von Cbzo-Phenylalanin-methylester mit Phenylhydrazin erhielten wir jedoch nur das Cbzo-Phenylalanin-phenylhydrazid; es war also hier im Gegensatz zum Hydrazin ein Ersatz des O-Benzylrestes gegen den Hydrazinrest nicht zu erzwingen.



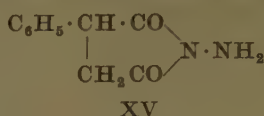
Th. Curtius hatte 1915¹⁷ bei der Wasserbehandlung von Bernsteinsäuredihydrazid eine Verbindung erhalten, die er, vor allem wegen ihrer Salzbildung mit HCl und Reaktion mit Benzaldehyd als N-Aminosuccinimid ansprach. Da aber dieses Amino-succinimid keine krist. Substanz darstellt, uns aber als Modell- und Vergleichssubstanz sehr geeignet schien, stellten wir auf analogem Wege durch Wasserverkochen des Phenylbern-

Tabelle 5. Derivate des N-Amino-phenylsuccinimids (XV).

Derivat	Analoge Derivate von II vgl. Tabelle	Ungelöst aus	Schmp. °C	Summenformel	Ber.			Gef.		
					C	H	N	C	H	M
XV	1	Äthanol	108—109	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂	73,37	5,07	14,73	72,98	4,96	14,78
Benzalverbindung..	3	Äthanol	128—130	C ₁₇ H ₁₄ O ₂ N ₂						10,17
Diacetylverbindung	—	Äther-Pä	71—73	C ₁₄ H ₁₄ O ₄ N ₂			10,21			9,47
Laugeaufspaltung ..	4 (XI)	Aceton-Äther	213—216	C ₁₇ H ₁₆ O ₃ N ₂			9,45			
(Benzalverbindung)										
Laugeaufspaltung ..	4 (XII)	Äthanol-H ₂ O	175—178	C ₁₇ H ₁₇ O ₄ N ₃			12,84			12,73
(Phenylisocyanatverbindung)										

¹⁷ J. prakt. Chem. (2) 92, 74 (1915).

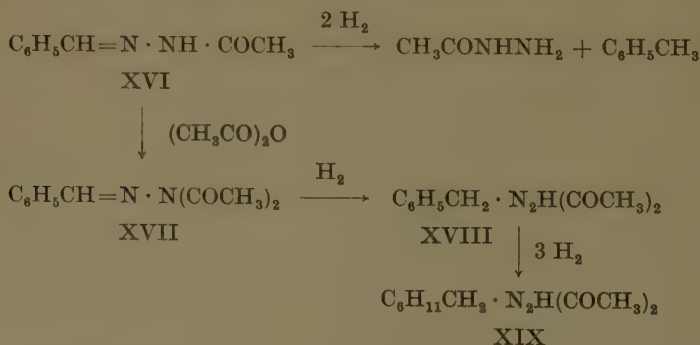
steinsäure-dihydrazids das N-Amino-phenyl-succinimid (XV) dar. Dieses konnte kristallin erhalten werden, wies allerdings wieder in Analogie zu den Aminohydantoinen keine basischen Eigenschaften mehr auf und verhielt sich auch sonst in allen seinen Reaktionen



diesen Verbindungen durchaus analog, von denen es sich besonders vom Derivat des C-Phenyl-glycins nur durch den Ersatz einer NH- durch die CH₂-Gruppe unterscheidet. Es wurden alle *die* Derivate erhalten, die auch von den Aminohydantoinen gewonnen worden waren (Tabelle 1 bis 4); sie sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt. Auf Grund der völlig analogen Reaktionsweise dürfen wir also für die erwähnte Verbindung ebenfalls einen 5-Ring und damit die Struktur XV annehmen.

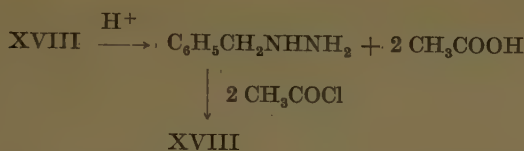
Eine weitere Vergleichsmöglichkeit hätten die beiden im Vergleich zu den Triazinen (III) bzw. Aminohydantoinen (II) einfachsten Modellsubstanzen, nämlich das symmetrische bzw. unsymmetrische Diacetylhydrazin bieten können. Beide Verbindungen waren in der Literatur beschrieben^{18, 19}, doch erwies sich, daß die Angaben betreffend das unsymmetrische Produkt¹⁹ nicht richtig waren, da die Synthese auf dem angegebenen Wege (Acetylierung von N₂H₂Hg₂Cl₂ mit Essigsäureanhydrid und Spaltung mit H₂S) zur symmetrischen Verbindung führte.

Eine andere Möglichkeit zur Synthese schien folgender Weg zu bieten: Da sich die Benzalverbindung des Essigsäurehydrazids (XVI) durch Abhydrieren der Benzalgruppe glatt in Acetylhydrazid und Toluol spalten ließ, acetylierten wir XVI weiter zur Diacetylverbindung (XVII). Diese nahm aber unter den gleichen Hydrierungsbedingungen nur mehr ein Mol Wasserstoff auf und lieferte eine Verbindung, deren Analyse



¹⁸ R. Stolle, J. prakt. Chem. (2) 69, 145 (1904).

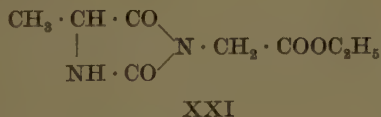
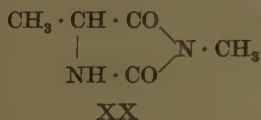
¹⁹ K. A. Hofmann und E. C. Marburg, Ann. Chem. 305, 214 (1899).



auf ein Diacetyl-benzylhydrazin (XVIII) stimmte, und die bei der sauren Verseifung Benzylhydrazin ergab, womit das intakte C—N-Gerüst bewiesen war. Auch unter schärferen Bedingungen konnte nur diese Verbindung (XVIII) erhalten werden, während bei hohen Wasserstoffdrucken und erhöhter Temp. schließlich ein Hexahydroprodukt (XIX) anfiel, wieder ohne daß der Benzylrest abgespalten worden wäre.

Die Acetylierung von Benzylhydrazin mit 2 Mol Acetylchlorid endlich lieferte eine Diacetylverbindung, die mit XVIII identisch war. Da nun anzunehmen ist, daß Diacetylierung zu einem symmetrischen Produkt $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{COCH}_3)\text{NH}(\text{COCH}_3)]$ führt, scheint es also, als ob bei der Hydrierung von XVII nach XVIII eine Umlagerung der primär unsymmetrischen Diacetylverbindung (XVII) in die symmetrische erfolgt wäre. Damit wäre auch zwanglos die Tatsache zu erklären, daß eine Abhydrierung des Benzal- bzw. Benzylrestes im Gegensatz zur Monoacetylverbindung (XVI) nicht möglich war, da es sich bei der symmetrischen Verbindung ja nicht mehr um ein substituiertes Benzylamin (bzw. -hydrazin), sondern um ein Säureamid (bzw. -hydrazid) handelt.

Endlich sei noch über den Versuch berichtet, die Konstitution (von II oder III) durch vergleichende UR-Spektren zu klären. Zu diesem Zwecke wurden 2 einfache 3,5-substituierte Hydantoinne mit dem einfachsten Amino-hydantoin, das sich vom Alanin ableitet, und dem symmetrischen Diacetylhydrazin verglichen. Bei den beiden Hydantoinen handelt es sich um das 3,5-Dimethylhydantoin XX, das durch Methylieren von 5-Methyl-hydantoin mit Methyljodid dargestellt wurde und um den 5-Methyl-hydantoin-3-essigester XXI²⁰.



Die UR-Spektren zeigen die Abb. 1 und 2.

Das Spektrum des N,N'-Diacetylhydrazins war bereits teilweise bekannt²¹. Die Spektren der Substanzen wurden in festem Zustand mit dem UR-Spektrographen Perkin-Elmer 12 C aufgenommen, und zwar im Bereiche bis 1400 cm^{-1} durch Aufschmelzen der Proben auf ein Steinsalzscheibchen

²⁰ K. Schlägl, A. Siegel und F. Wessely, Z. physiol. Chem. 291, 265 (1952).

²¹ H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson und J. R. Dangle, Infrared Determination of Organic Structures, S. 160—175. New York. 1949.

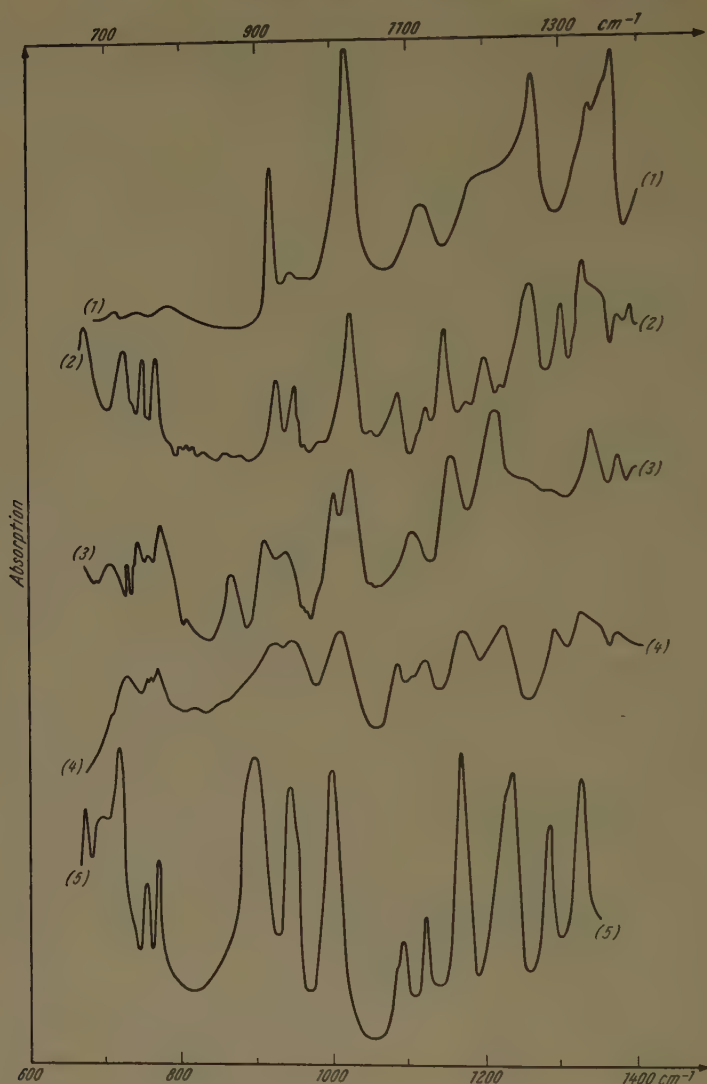


Abb. 1. UR-Spektren. 1: N,N'-Diacetyl-hydrazin (aufgeschmolzen). 2: 3,5-Dimethyl-hydantoin (XX) (aufgeschmolzen). 3: 5-Methyl-hydantoin-3-essigester (XXI) (aufgeschmolzen). 4: 3-Amino-5-methyl-hydantoin (II, R = CH₃) (aufgeschmolzen). 5: 3-Amino-5-methyl-hydantoin (in Paraffinöl).

(Abb. 1), im Bereiche von 1400 bis 3600 cm⁻¹ durch Suspendieren in Perfluorkerosen (Abb. 2). Bei der fraglichen Substanz (II, R = CH₃) wurde das Spektrum im niederfrequenten Bereich auch in Paraffinölsuspension aufgenommen, da dort die Banden deutlicher hervortreten (Abb. 1). An sich wäre auch die Aufnahme der Lösungsspektren wünschenswert gewesen, jedoch konnten wir kein geeignetes Lösungsmittel finden.

Die zuerst gehegte Erwartung, im Bereiche der δ -Frequenz der NH_2 -Gruppe eine Entscheidung zwischen den beiden zur Diskussion stehenden Formeln (II oder III) treffen zu können, erfüllte sich nicht, wie eine Aufnahme des Diacetylhydrazins zeigt. Während die beiden zum Vergleich herangezogenen Hydantoinderivate (XX und XXI) im Bereiche um 1600 cm^{-1} keine Bande erkennen lassen, zeigt das Diacetylhydrazin

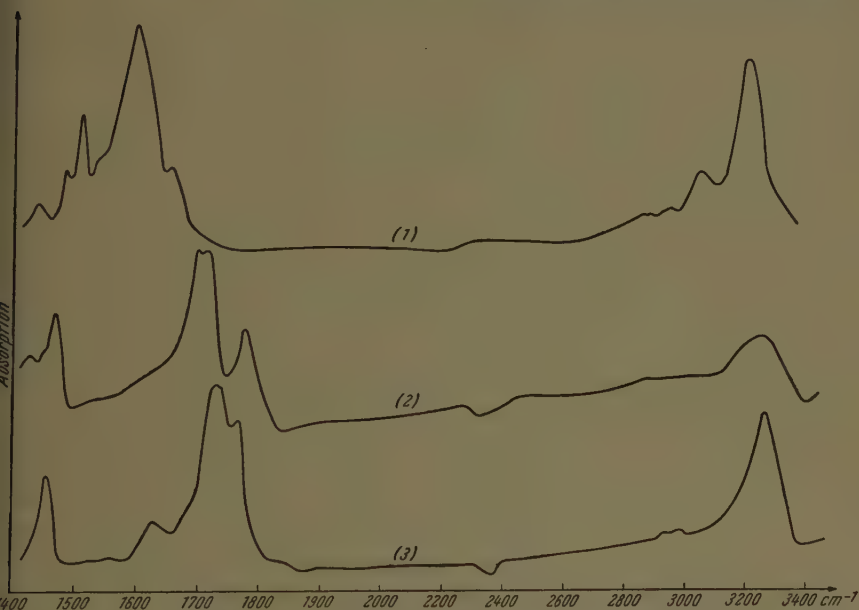


Abb. 2. UR-Spektren in Perfluorkerosen. 1: $\text{N,N}'$ -Diacetyl-hydrazin. 2: 3,5-Dimethyl-hydantoin (XX). 3: 3-Amino-5-methyl-hydantoin (II, $\text{R} = \text{CH}_3$).

in diesem Bereiche zwei Banden, von denen eine der CO -Gruppe zuzuschreiben ist, die zweite aber wahrscheinlich eine δ -Frequenz der beiden H -Atome des Hydrazins darstellt.*

Wir suchten deshalb nach anderen Merkmalen und glauben, zwei solche gefunden zu haben. Erstens stimmt das Bild der Gerüstschwingungen bei dem Aminohydantoin gut mit dem der beiden anderen Hydantoinderivate (XX und XXI), nicht aber mit jenem des Diacetylhydrazins überein (Abb. 1). Dieser Schluß ist aber nicht beweisend, da das Diacetylhydrazin keine Ringstruktur besitzt. Ein Triazinderivat der Struktur III ist jedoch nicht bekannt und daher konnten wir keinerlei Vergleiche in dieser Richtung anstellen. Auffallend ist aber die gute

* Nach einer Arbeit von A. Gierer [Z. Naturforsch. 8b, 644 (1953)], von der wir erst während der Drucklegung Kenntnis erhielten, liegen die δ -Frequenzen erheblich tiefer.

Übereinstimmung der CO-Frequenzen. Die UR-Spektren mehrerer Hydantoinderivate sind bereits bekannt²¹. Dabei erscheint eine Aufspaltung der CO-Frequenzen als charakteristisch, was nach Ansicht der zitierten Autoren auf die beiden verschiedenen CO-Gruppen zurückzuführen ist. Auch bei den von uns untersuchten Derivaten tritt diese Aufspaltung in gleicher Frequenzlage und mit etwa gleichem Unterschied auf. Die CO-Gruppe des Diacetylhydrazins erscheint nach kleineren Frequenzen verschoben. Ähnliche Verhältnisse scheinen auch beim Acetamid vorzuliegen²².

Die Übereinstimmung der Frequenzlagen im Gebiete der ν -H-Schwingungen bei über 3000 cm^{-1} bei den Verbindungen II ($R = \text{CH}_3$) und XX im Gegensatz zu jenen des Diacetylhydrazins erscheint zu wenig charakteristisch, um zu Strukturbeweisen herangezogen werden zu können.

Wenn auch allen diesen Vergleichen der prinzipielle Mangel des Vergleiches der ringgeschlossenen Hydantoinne mit dem offenen Diacetylhydrazin anhaftet, glauben wir doch schließen zu dürfen, daß auch die UR-Spektren eine Hydantoinstruktur (II) wahrscheinlicher als eine Triazinstruktur (III) machen.

Es geht also aus den meisten der mitgeteilten Befunde hervor, daß wohl eine Triazinstruktur (III) der beim Wasserverkochen von α -Amino-N-carbonsäuredihydraziden (I) entstehenden Verbindungen nicht mit völliger Sicherheit ausgeschlossen werden kann, anderseits aber besonders die Umsetzungen mit Benzaldehyd, die Desaminierung mit HNO_2 sowie auch die UR-Spektren die Formulierung als 3-Aminohydantoinne (II) sehr wahrscheinlich erscheinen lassen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der N-Cbzo-Aminosäure-methylester und -hydrazide (Tabelle 2).

Die gut getrockneten N-Cbzo-Aminosäuren wurden in der nötigen Menge absol. Methanol bei Zimmertemp. gelöst und mit einer ätherischen Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach 1 Std. wurde der Äther und das Methanol abgedampft und der Rückstand — wenn in der Tabelle 2 angegeben — destilliert und aus den erwähnten Lösungsmitteln umkristallisiert. Zur Darstellung der Hydrazide wurde die absol. äthanol. Lösung des Methylesters mit 3 Mol Hydrazinhydrat versetzt. Die Hydrazide schieden sich durchwegs nach mehrstündigem Stehen ab, wurden nach 24 Stdn. abgesaugt und aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Darstellung der α -Amino-N-carbonsäure-dihydrazide (I) und der 3-Aminohydantoinne (II) (Tabelle 1).

Die Dihydrazide (I) ließen sich durch 5stünd. Erhitzen einer absol. äthanol. Lösung der Cbzo-Aminosäure-methylester mit 10 bis 15 Mol Hydrazin-

²² Landolt-Börnstein, Atom- und Molekularphysik, 2. Teil, Molekeln I. Springer-Verlag. 1951.

hydrat auf 100° erhalten (Äthanol-Hydrazin zirka 1 : 1). Nach dem Abdampfen des Alkohols und Hydrazins im Vak. wurden die Dihydrazide durch Umkristallisieren gereinigt (Tabelle 1).

Die Aminohydantoine wurden durch Kochen (10 bis 20 Min.) einer wäßr. Lösung der (rohen) Dihydrazide im offenen Kölbchen, Ansäuern der Lösung und Extraktion mit Äther im Apparat erhalten. Auch durch Kühlen der wasserverkochten Lösung (ϵ -Cbzo-Lysin), Destillation des Wasserrückstandes (Valin) oder direktes Umkristallisieren dieses Rückstandes (Methionin) können die Aminohydantoine isoliert werden.

Zur Darstellung der bei der Glutaminsäure erwähnten Di- und Tribenzalverbindungen wurden die wäßr. Lösungen jeweils 10 bis 15 Min. mit Benzaldehyd geschüttelt, anschließend die Suspension der Benzalverbindungen durch Ausschütteln mit Äther vom überschüssigen Benzaldehyd befreit und die Benzalverbindungen durch Umkristallisieren aus dem in der Tabelle 1 angegebenen Lösungsmittel gereinigt. Diese Benzalverbindungen kristallisieren durchwegs nicht sehr gut und schmelzen auch meist etwas unscharf.

Hydraziniumsalz des N-Cbzo-cysteinsäurehydrazids.

0,27 g Di-Cbzo-L-Cystin-dimethylester wurden in 7 ml HCOOH gelöst, mit 1,5 ml Perhydrol versetzt und nach 15 Min. wurde die Lösung mit 10 ml Wasser verdünnt und schließlich gefriergetrocknet. Den halbfesten gelblichen Rückstand lösten wir (nur teilweise Lösung) in 5 ml absol. Äthanol, versetzten mit 0,15 g Hydrazinhydrat, wobei sich die gelbe Farbe erheblich vertiefte und ließen 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Der Niederschlag (0,25 g) wurde aus 80%igem Äthanol mehrfach umkristallisiert. Nadeln, Schmp. 227 bis 229° (Zers.).⁴

$C_{11}H_{15}O_6N_3S \cdot N_2H_4$. Ber. N 20,11. Gef. N 20,05.

Benzalverbindungen (IX) der Aminohydantoine (II) (Tabelle 3).

Die Aminohydantoine werden unter mäßigem Erwärmen in der für eine völlige Lösung ausreichenden Menge Wasser gelöst und die mit einigen Tropfen n H₂SO₄ versetzte Lösung wird 10 bis 15 Min. mit Benzaldehyd geschüttelt. Schon nach wenigen Minuten beginnen sich die Benzalverbindungen abzuscheiden und werden zuletzt nach einigem Kühlen abgesaugt und aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Desaminierung der Aminohydantoine mit salpetriger Säure.

Als Beispiel für diese Desaminierung sei die Darstellung von 5-Benzylhydantoin aus 5-Benzyl-3-amino-hydantoin (II, R = Benzyl) beschrieben:

0,2 g des Aminohydantoins wurden in 10 ml Wasser suspendiert, mit 3 ml n HCl versetzt und unter Kühlung und Rühren eine Lösung von 0,07 g NaNO₂ (1 Mol) in 1 ml Wasser zugetropft. Anschließend wurde noch 1 Std. bei Zimmertemp. gerührt und schließlich die Lösung gemeinsam mit dem darin enthaltenen Niederschlag im Apparat mit Äther extrahiert. Ausbeute 0,17 g (91% d. Th.). Aus Äthanol Schmp. 192 bis 194°. Keine Depression im Mischschmp. mit 5-Benzylhydantoin. Die Substanz gab nach Erwärmen mit Lauge keine Reduktion von ammoniakal. AgNO₃-Lösung mehr.

Analog wurde aus dem C-Phenyl-glycin-derivat (II, R = Phenyl) das 5-Phenyl-hydantoin vom Schmp. 182 bis 184° erhalten.

$C_9H_9O_2N_2$. Ber. N 15,91. Gef. N 15,91.

Diacetyl-(5-benzyl-3-aminohydantoin).

0,15 g 5-Benzyl-3-aminohydantoin (II, R = Benzyl) wurden mit 2 ml Essigsäureanhydrid 4 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Essigsäureanhydrids konnte der Rückstand durch Behandeln mit Äther-Petroläther zur Kristallisation gebracht werden. Ausbeute 0,16 g (76% d. Th.). Aus Äther (+ wenig Äthanol)-Petroläther Prismen. Schmp. 119 bis 122°.

$C_{14}H_{15}O_4N_3$. Ber. N 14,53, $COCH_3$ 29,76. Gef. N 15,17, $COCH_3$ 29,37.

Triacetyl-(5-phenyl-3-aminohydantoin).

Auf gleiche Weise wie vorstehend beschrieben, erhielten wir aus dem 5-Phenyl-3-aminohydantoin ein Acetylprodukt, das, aus Äthanol-Äther umgelöst, von 177 bis 182° schmolz.

$C_{15}H_{15}O_5N_3$. Ber. N 13,25, $COCH_3$ 40,70. Gef. N 13,31, $COCH_3$ 43,89.

Darstellung der Hydrazidsäuren (X) bzw. ihrer Benzal- (XI) und Phenylisocyanatverbindungen (XII) (Tabelle 4).

Die Ringöffnung der Aminohydantoine (II) erfolgte durch kurzes Erwärmen mit der molaren Menge von 0,2 n NaOH.

a) Die Benzalverbindungen (XI) wurden durch Schütteln der obigen Lösung, die mit H_2SO_4 angesäuert worden war, mit Benzaldehyd gewonnen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei den Benzalverbindungen (IX) beschrieben. Gereinigt wurde durch Umkristallisieren aus den in der Tabelle 4 angegebenen Lösungsmitteln.

b) Zur Darstellung der Phenylisocyanatverbindungen (XII) wurde die alkalische Lösung der Hydrazidsäuren 10 bis 15 Min. mit Phenylisocyanat geschüttelt, hierauf vom gebildeten Diphenylharnstoff abfiltriert und die Phenylureidoverbindungen durch Ansäuern ausgefällt.

Ringschluß der Phenylisocyanatverbindungen (XII).

a) XIII (R = Benzyl). 0,1 g XII (R = Benzyl) wurde in 2 ml Eisessig gelöst, mit 2 ml konz. HCl versetzt und die Lösung 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen im Vak. wurde der feste Rückstand in Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Nadeln, Schmp. 233 bis 235°.

$C_{17}H_{16}O_3N_4$. Ber. C 62,95, H 4,97. Gef. C 62,64, H 4,96.

b) XIII (R = Phenyl). Das Phenylderivat wurde aus XII (R = Phenyl) auf analoge Weise wie die Benzylverbindung gewonnen. Die gewünschte Verbindung fiel hier aber schon während des Kochens der Lösung aus. Die Abscheidung wurde durch Kühlen vervollständigt und die Substanz schließlich aus Äthanol umkristallisiert. Stäbchen, Schmp. 240 bis 242°.

$C_{16}H_{14}O_3N_4$. Ber. C 61,93, H 4,55. Gef. C 62,24, H 4,68.

N-Cbzo-DL-Phenylalanin-phenylhydrazid.

0,63 g N-Cbzo-Phe-methylester erhitzten wir mit 2 g Phenylhydrazin 24 Stdn. am siedenden Wasserbad. Anschließend wurde mit 20 ml Wasser versetzt, die Suspension mehrfach ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit verd. HCl ausgeschüttelt und der rotgelbe, bald erstarrende Äther-

rückstand mehrfach aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. Die Substanz war in verd. Säuren unlöslich. Nadeln, Schmp. 160 bis 162° (die Lit.²³ gibt 159,5 bis 161° an).

$C_{23}H_{23}O_3N_3$. Ber. N 10,79. Gef. N 10,93.

Essigsäure-hydrazid durch Hydrierung der Benzalverbindung (XVI).

0,42 g N-Acetyl-N'-benzal-hydrazin (XVI) wurden in 30 ml Äthanol in Gegenwart von 0,1 g 10%iger Pd-Tierkohle unter geringem Wasserstoffdruck geschüttelt. Nach 2 Stdn. waren 136 ml Wasserstoff aufgenommen. (Ber. 125 ml, $p = 741$ mm, $t = 13^\circ$.) Es wurde vom Katalysator abfiltriert und der Alkoholrückstand im Kugelrohr bei 10 Torr destilliert, wobei von 125 bis 140° 0,18 g (94% d. Th.) eines bald erstarrenden hygroskopischen Öles übergingen, das sich im Papierchromatogramm als identisch mit Essigsäure-hydrazid erwies. Zur weiteren Charakterisierung wurde die Benzalverbindung dargestellt, die im Mischschmp. (136 bis 138°) keine Depression mit dem Ausgangsprodukt zeigte.

N,N-Diacetyl-N'-benzal-hydrazin (XVII).

3,0 g XVI wurden mit 10 ml Essigsäureanhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und der Abdampfückstand (Vak.!) im Kugelrohr destilliert. Bei 2 Torr und 105 bis 115° gingen 3,5 g eines erstarrenden Öles über, das aus Äthanol-Wasser in 2 verschiedenen Kristallformen kristallisierte (Nadeln und Körnchen).

Beim verlustreichen Umkristallisieren aus Äthanol konnten 0,75 g (20% d. Th.) der Körnchen rein erhalten werden, die von 94 bis 97° schmolzen. $C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 64,69, H 5,92, N 13,72. Gef. C 64,85, H 5,90, N 13,78.

Die Nadeln konnten nach Versetzen der Mutterlauge mit Wasser und mechanischem Trennen des erhaltenen Gemisches von groben Körnern und feinen Nadeln in sehr geringer Menge erhalten werden. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Äthanol schmolzen sie von 93 bis 96°.

$C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 13,72. Gef. N 13,37.

Im Mischschmp. mit den Körnchen trat eine deutliche Depression (65 bis 73°) auf.

Diacetyl-benzyl-hydrazin (XVIII).

1,04 g XVII (Körnchen) wurden in 35 ml Äthanol unter Zusatz von 0,5 g Pd-C (10%ig) 4 Stdn. unter geringem Wasserstoffdruck geschüttelt. Nach dieser Zeit waren 1,3 Mol Wasserstoff (160 ml) aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde der Alkoholrückstand im Kugelrohr destilliert. 0,003 Torr, 145 bis 150°. Ausbeute 1,0 g (96% d. Th.) eines zähen Öles, das beim Behandeln mit Äther-Petroläther kristallisierte. Aus Äther-Petroläther Schmp. 74 bis 77°.

$C_{11}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 64,06, H 6,84, $COCH_3$ 41,75.

Gef. C 64,01, H 6,75, $COCH_3$ 42,28.

Auch bei der Hydrierung unter 35 Atm. Wasserstoffdruck mit der doppelten Katalysatormenge (Pd-C) wurde dasselbe Produkt erhalten.

²³ E. L. Bennett und C. Niemann, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1798 (1950).

Verseifung von XVIII zu Benzylhydrazin.

0,85 g XVIII wurden mit 10 ml konz. HCl 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und der Abdampfrückstand aus Äthanol-Äther umkristallisiert. Ausbeute 0,45 g (70% d. Th.). Schmp. 108 bis 111° (Lit.²⁴ 111°).

$C_7H_{10}N_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 22,36. Gef. Cl 22,40.

Zur weiteren Identifizierung wurde noch das Benzylhydrazin mit Salicylaldehyd umgesetzt. Die Verbindung schmolz entsprechend den Angaben der Lit.²⁴ von 89 bis 90°.

Diacetyl-cyclohexylmethyl-hydrazin (XIX).

0,5 g XVII hydrierten wir in 50 ml Äthanol unter Zusatz von 0,3 g Pd-C (10%ig) bei 70 Atm. und 80 bis 90° durch 6 Stdn. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 0,5 g Alkoholrückstand erhalten, der beim Verreiben mit Äther kristallisierte. Aus Äthanol-Äther mehrfach umkristallisiert. Schmp. 118 bis 121°.

$C_{11}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 62,24, H 9,50. Gef. C 62,66, H 9,52.

Acetylierung von Benzylhydrazin mit Acetylchlorid.

0,3 g Benzylhydrazin-hydrochlorid wurden gemeinsam mit 0,4 g wasserfreiem Na_2CO_3 in 20 ml absol. Benzol suspendiert und unter gutem Rühren in der Siedehitze 0,35 g (2,3 Mol) Acetylchlorid zugetropft. Nach 2 Stdn. wurde heiß filtriert, das Filtrat im Vak. eingedampft und durch Behandeln mit Äther zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 0,25 g (64% d. Th.). Aus Äther-Petroläther Schmp. 73 bis 76°. Die Substanz gab keine Depression im Mischschmp. mit XVIII.

3,5-Dimethyl-hydantoin.

Zu einer Lösung von 0,23 g Na in 10 ml absol. Methanol wurden 1,14 g 5-Methylhydantoin (1 Mol) gegeben, die Lösung nach 20 Min. am siedenden Wasserbad mit 1,5 g (1,05 Mol) Methyljodid in 3 ml Methanol versetzt und noch 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Abdampfrückstand wurde anschließend bei 0,01 Torr und 120 bis 140° destilliert. Ausbeute 1,1 g (86% d. Th.).

Zur Reinigung wurde noch 2mal bei 0,01 Torr und 80 bis 100° sublimiert. Schmp. 110 bis 113°.

$C_5H_8O_2N_2$. Ber. C 46,87, H 6,29. Gef. C 46,76, H 6,34.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

²⁴ Th. Curtius, J. prakt. Chem. (2) 62, 83 (1900).

Über den Abfall der Viskositäten und Polymerisationsgrade bei der Celluloseverarbeitung im Viskoseprozeß*¹.

Von

Theodor Kleinert und Viktor Mössmer.

Aus der Zellwolle Lenzing AG., Lenzing, Oberösterreich.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Aus dem Verhältnis der DP-Werte von Zellstoffen zu den betreffenden Kupferviskositäten ihrer 1%igen Lösungen in Kupferoxydammoniak ergeben sich wertvolle Hinweise auf die Polydispersitäten der Cellulosematerialien. Die Abbaukurven bei der technischen Verarbeitung der Zellstoffe sind für die betreffenden Cellulosematerialien charakteristisch.

Kupferviskosität und Polymerisationsgrad werden als Kennzeichen zur Charakterisierung von technischen Zellstoffen, im besonderen von solchen benutzt, die im Wege chemischer Umsetzung weiterverarbeitet werden sollen. Die Ermittlung der Kupferviskosität für technische Zwecke erfolgt in der Regel in 1%igen Lösungen der Zellstoffe in Kupferoxydammoniak^{1a}. Die meist benutzte viskosimetrische Bestimmung des

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Gleichzeitig XVI. Mitteilung: „Beiträge zur Kenntnis von Faser-cellulosen“. Die Untersuchungen wurden bereits im Jahre 1948 abgeschlossen.

^{1a} Merkblatt IV/30 des Fachausschusses für Faserstoffanalysen im Verein Zellcheming, „Schnellbestimmung der Kupferviskosität von Zellstoffen (Betriebsmethode)“, ausgegeben am 1. 2. 1952. — Siehe auch: Amerikanische TAPPI-Standard-Methode T 206 m-44 und schwedische Standard-Methode CCA 13. — Th. Kleinert und O. Racz, Mitteilungen d. chem. Forschungsinst. d. Industrie Österreichs 3, H. 1 (1949). — M. I. Arkhipov, Zhur. Priklad. Khim. 21, 1107 (1948); durch Chem. Abstr. 43, 9435 (1949). — H. Doering, Das Papier 4, 197 (1950); 5, 507 (1951). — M. Rutishauser und A. Weber, Svensk Papperstidn. 55, 67 (1952). — R. Kroupa, Wochenbl. f. Papierfabr. 81, 187 (1953). — A. F. Martin, TAPPI 34, 363 (1951). — K. Wilson, Svensk Papperstidn. 54, 195 (1951).

Polymerisationsgrades nach *Staudinger*² wird dagegen in annähernd äquiviskosen Sollösungen in Kupferoxydammoniak mit weitaus kleineren, von der Höhe des Polymerisationsgrades abhängigen Cellulosekonzentrationen durchgeführt, wobei gewisse Grenzwerte³ nicht überschritten werden dürfen.

In neuerer Zeit ist die Konzentrationsabhängigkeit⁴ der Viskosität in Kupferoxydammoniak⁵ und in Kupferäthylendiaminlösungen⁶ von verschiedenen Forschern untersucht und auch zur Charakterisierung von Zellstoffen verwendet worden. *Alf af Ekenstam*⁷ bestimmt die Viskosität in Kupferoxydammoniaklösung bei mindestens zwei Konzentrationen und ermittelt durch graphische Extrapolation die spezifische Viskosität bei unendlicher Verdünnung.

Für genügend verdünnte Lösungen (Sollösungen) ist nach dem Viskositätsgesetz von *Staudinger* das Molekulargewicht bzw. der Polymerisationsgrad direkt proportional der Viskosität. Bei Untersuchungen der Viskositäten von 1%igen Lösungen von technischen Zellstoffen in *Schweizers* Reagens konnten *H. Staudinger* und *F. Reinecke*⁸ zeigen, daß die Viskositäten in Bereichen unter DP 500 sich annähernd proportional dem Durchschnittspolymerisationsgrad verhalten, in höheren Bereichen jedoch wegen des Vorliegens von Gellösungen stärker als die entsprechenden Polymerisationsgrade zunehmen. Zwischen den in 1%iger Celluloselösung bestimmten Werten der Kupferviskosität und den entsprechenden

² Siehe *R. Sieber*, Die chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff- und Papier-Industrie, S. 659—666. Springer-Verlag. 1951.

³ *H. Staudinger*, 184. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen, Die Zellstoff-Faser, Beilage z. Wochenblatt f. Papierfabrikation, 1936, H. 11/12. — *W. R. Krigbaum*, *L. Mandelkern* und *P. J. Flory*, J. Polymer Sci. **9**, 381 (1952). — *H. Wakeham*, Text. Res. J. **22**, 316 (1952). — *W. G. Harland*, Nature **170**, 667 (1952). — *E. H. Immergut*, *J. Schurz* und *H. Mark*, Mh. Chem. **84**, 219 (1952).

⁴ *H. L. Bredée* und *J. de Booy*, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 (1937); **91**, 39 (1940); **99**, 171 (1942). — *R. Houwink* und *K. H. Klaasens*, Kolloid-Z. **79**, 138 (1937). — *M. L. Huggins*, *G. H. Pfeiffer* und *R. H. Osborn*, siehe *E. Ott*, Buch Cellulose, S. 943 und 956. New York. 1943. — *H. Staudinger* und *W. Heuer*, Z. physik. Chem., Abt. A **171**, 129 (1934). — *W. Philippoff*, Kolloid-Z. **75**, 155 (1936). — *W. J. Lyons*, J. Chem. Physics **13**, 43 (1945). — *F. Breazeale*, J. Polymer Sci. **3**, 141 (1948). — *I. Riseman* und *R. Ullmann*, Physic. Rev. (2) **78**, 359 (1950). — *A. Wissler*, Makromol. Chem. **3**, 5 (1949).

⁵ *Alf af Ekenstam*, Svensk Papperstidn. **50**, H. 1 (1947). — *M. A. Calvert* und *D. A. Clibbens*, J. Text. Inst. **42**, T 211 (1951).

⁶ *A. Küng* und *Z. Kaufmann*, Chimia **2**, 82 (1948). — *J. D. McLean* und *Forestier Walker*, TAPPI **33**, 57 (1950). — *Ch. H. Lindsley*, Text. Res. J. **21**, 286 (1951). — *K. Wilson*, Svensk Papperstidn. **55**, 125 (1952).

⁷ *Alf af Ekenstam*, l. c.

⁸ *H. Staudinger* und *F. Reinecke*, 204. Mitteilung: „Über makromolekulare Verbindungen“, Papierfabrikant **36**, 489 (1938); siehe auch 222. Mitteilung: Kunstseide u. Zellwolle **21**, 283 (1939).

Durchschnittspolymerisationsgraden der betreffenden Zellstoffe besteht keine einfache funktionelle Beziehung. Abb. 1 zeigt beispielsweise die Kupferviskositäten und dazugehörigen Durchschnittspolymerisationsgrade von einigen charakteristischen Zellstoffen aus verschiedenen Zellstoffabriken Europas. Wie daraus hervorgeht, können Zellstoffe mit gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad (visk.) unterschiedliche Kupferviskositäten aufweisen und umgekehrt. Als Schwierigkeit ergibt sich, daß die Km-Werte⁹ der *Staudingerschen* Viskositätsbeziehung bei den stark polydispersen Holzzellstoffen nicht konstant sind.

Es handelt sich um eine bei Cellulose und anderen hochpolymeren Stoffen bekannte Beeinflussung der Viskosität durch die Polydispersität^{8, 9, 10} der Materialien. In einfacher Weise kann dies gezeigt werden, wenn man eine niedere polymere Cellulose (Zellwolle des Handels) mit einer hochpolymeren (Baumwoll-Linters) in steigenden Mengenverhältnissen mischt und von den Gemischen die Kupferviskositäten und Durchschnittspolymerisationsgrade bestimmt (Tabelle 1).

Die zwischen der Polydispersität von Cellulosematerialien und der Rheologie¹¹ ihrer Lösungen bestehenden Beziehungen haben in neuerer Zeit zu zahlreichen Untersuchungen über die sogenannte Strukturviskosität¹² durch Fließkurvenbestimmung geführt. *Meskat*¹³ hat kürzlich gezeigt, daß aus den Fließkurven eines Cellulosematerials sowohl der Durchschnittspolymerisationsgrad als auch die Kettenlängenverteilung, das heißt nähere Angaben über den makromolekularen Aufbau, abgeleitet werden können. Die laufende Registrierung der Fließkurven¹⁴ ergibt eine rheologische

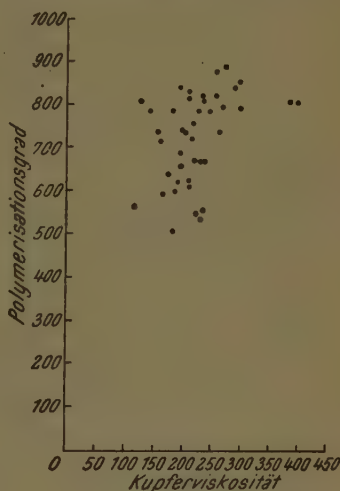


Abb. 1.

⁹ F. Zapf, Makromol. Chem. **3**, 164 (1949). — H. Haas und D. Teves, Makromol. Chem. **6**, 174 (1951).

¹⁰ E. O. Kraemer und W. D. Lansing, J. Physic. Chem. **39**, 156 (1935). — W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1439 (1935). — G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 27 (1936); Z. physik. Chem., Abt. A **161**, 441 (1932). — H. Dostal und H. Mark, Naturwiss. **24**, 796 (1936).

¹¹ K. Edelmann, Faserforschung u. Textiltechnik **3**, 341 (1952). — H. Umstätter, Kolloid-Z. **126**, 108 (1952); Makromol. Chem. **10**, 30 (1953).

¹² K. Edelmann, Faserforschung u. Textiltechnik **2**, 303 (1951).

¹³ W. Meskat, Chem. Ing. Techn. **24**, 333 (1952).

¹⁴ F. Schultz-Grunow und H. Weymann, Kolloid-Z. **131**, 61 (1953). — H. Helmes, Chem. Ing. Techn. **25**, 390 (1953).

Tabelle I.

Mischungsverhältnis		Cu-Viskosität Milli-Poise	DP
Zellwolle %	BW-Linters %		
100	—	55	300
90	10	87	458
80	20	135	616
60	40	543	932
40	60	1890	1248
30	70	1942	1406
—	100	u	1880

u bedeutet unbestimmbar hoch.

Betriebskontrolle, die in Zukunft große praktische Bedeutung erlangen kann.

O. Samuelson¹⁵ hat kürzlich den Celluloseabbau bei der Sulfitkochen, der Zellstoffbleiche und der Alkalicellulosevorreife miteinander

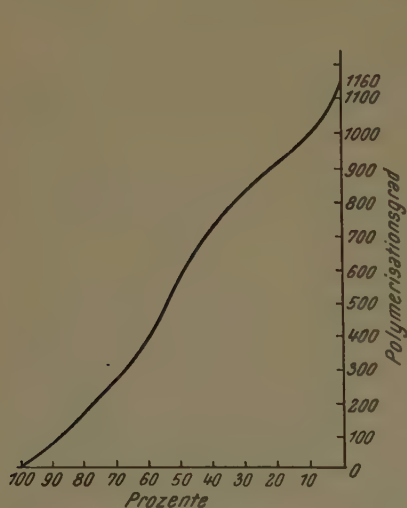


Abb. 2. Zellstoff A.

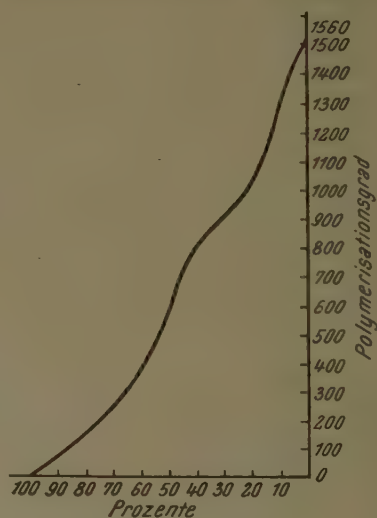


Abb. 3. Zellstoff B.

verglichen und die dabei sich ergebenden Änderungen der Polydispersität durch Kettenlängenfraktionierungen untersucht. Er zeigt, daß es zur Erzielung einer Kunstseide mit niedriger Polydispersität zweckmäßig sein kann, von einem Zellstoff mit hoher Viskosität auszugehen und den erforderlichen Abbau durch eine entsprechende Vorreife der Alkalicellulose

¹⁵ O. Samuelson, Svensk Kem. Tidskr. 59, 105 (1947).

zu bewirken. Was die Gleichmäßigkeit dieses Abbaues anlangt, können wir diese Befunde vollkommen bestätigen.

In den vorliegenden Untersuchungen wurden zwei Typen von Zellstoffen mit annähernd gleichen Kupferviskositäten, analytischen Daten und nur wenig unterschiedlichen Durchschnittspolymerisationsgraden untersucht, wovon die eine Type ein beim Sulfitkochprozeß stark ab-

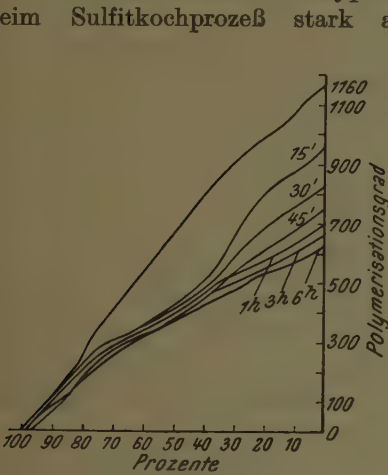


Abb. 4. Zellstoff A.

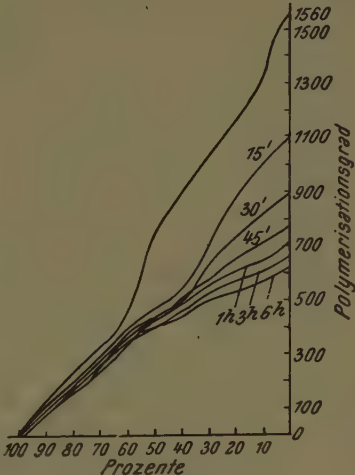


Abb. 5. Zellstoff B.

gebauter und anschließend vorsichtig gebleichter Zellstoff (A), die andere ein hart gekochter und stark gebleichter Sulfitzellstoff (B) war. Die Polydispersitätsdiagramme der Zellstoffe A und B sind in den Abb. 2 und 3 dargestellt. Die analytisch bestimmten Kennzahlen der beiden untersuchten Zellstoffe sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Die Kennzahlen der beiden Zellstoffe weichen bis auf die Durch-

Tabelle 2.

Kennzeichen	Zellstoff A	Zellstoff B
α -Cellulose	89,75%	89,40%
Holzgummi	4,45%	5,15%
Kupferzahl	1,50	1,86
Asche	0,16%	0,25%
Kupferviskosität (Millipoise)	213	218
DP	610	720
Alkalilöslichkeit in 0,6%iger NaOH, 6 Stdn. gekocht	13,30%	9,85%
$\frac{1}{2}$ Std. gekocht (0,6%ige NaOH)	8,37%	8,39%
Alkalilöslichkeit in 10%iger NaOH bei 20° C ...	13,67%	12,55%
Xanthatviskosität	18,30	20,30

schnittspolymerisationsgrade, die geringe Unterschiede zeigen, nur wenig voneinander ab. Dagegen weisen die Polydispersitäten der beiden Zellstoffe erhebliche Unterschiede auf.

Es erschien von Interesse, die Änderungen der Polydispersitäten beim fortschreitenden oxydativen Abbau zu untersuchen. Der Abbau wurde in Faseraufschwemmungen der Zellstoffe (Verhältnis 1:30) in stark verdünntem Wasserstoffsuperoxyd (4 g H_2O_2 pro Liter) bei 20° C vorgenommen. Die bei fortschreitender Abbauphase sich ergebenden Polydispersitätsänderungen sind in den Abb. 4 und 5 dargestellt.

Die Kurven zeigen, daß die Kettenlängenverteilung in den ersten Abbaustadien noch erhebliche Unterschiede aufweist, jedoch mit zunehmender Einwirkungsdauer eine Angleichung erfährt, die nach 6stündiger Dauer annähernd erreicht ist. In beiden Fällen werden die längeren Kettenanteile bevorzugt angegriffen, wie auch beim oxydativen Abbau unter besonders milden Bedingungen¹⁶ festgestellt worden ist. Der Wasserstoffsuperoxydaufwand beim Abbau der Zellstoffe A und B auf annähernd gleiche DP-Werte und Kettenlängenverteilung war stark unterschiedlich, indem der Zellstoff B mit den längeren Kettenanteilen wesentlich weniger Wasserstoffsuperoxyd als der Zellstoff A benötigte, obwohl bei ersterem die Viskositätsabnahme in den ersten Abbaustadien besonders stark war. Durch den unterschiedlichen Verbrauch des Oxydationsmittels beim Abbau werden die beiden Zellstoffe deutlich unterschieden, wie dies aus DP und Kupferviskosität nicht der Fall ist. Es handelt sich um Unterschiede in der Abbaugeschwindigkeit, die ein charakteristisches Kennzeichen¹⁷ von Zellstoffen ist. Wie in Abb. 1 und den entsprechenden Ausführungen gezeigt wurde, besteht bei den technischen Kunstfasersellstoffen wegen der unterschiedlichen Polydispersität kein direkt erkennbarer funktioneller Zusammenhang zwischen den DP-Werten und den Werten der entsprechenden Kupferviskosität. Weiters wurde gezeigt, daß beim oxydativen Celluloseabbau dieser im wesentlichen die höheren Kettenlängenbereiche erfaßt und dadurch Polydispersitätsänderungen verursacht.

Es erschien uns technisch von Interesse, die Änderung der DP-Werte und der dazugehörigen Kupferviskositätszahlen verschiedener charakteristischer Zellstoffe bei der Verarbeitung selbst, und zwar unter verschiedenen Abbaubedingungen, zu studieren. So wurde die technische Alkalicellulosevorreife mittels Wasserstoffsuperoxyd¹⁸ mit einem neuen modifizierten technischen Luftvorreifeverfahren¹⁹ verglichen. Die Unter-

¹⁶ Th. Kleinert und V. Mößmer, Mh. Chem. 81, 118 (1950).

¹⁷ R. L. Mitchell, Ind. Eng. Chem. 43, 1786 (1951).

¹⁸ P. H. Margulies, Rayon and Synthetic Textiles 32, Nr. 11 36, 66 (1951).

¹⁹ Österr. P. 164043 und 164060 (Zellwolle Lenzing AG.).

suchungsbefunde sind in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengefaßt und in Abb. 6 dargestellt.

Das Zellstoff-Laugenverhältnis in den Alkalicellulosemaischen betrug 1:40, der Alkaligehalt der Alkalisierungslaugen 250 g NaOH/l. Die Zellstoffe wurden versuchsmäßig im halbtechnischen Maßstab zu Viskosefasern verarbeitet.

Tabelle 3. Luftabbau verschiedener Zellstoffe.

Untersuchtes Material	Zellstoffe							
	I		II		III		VI	
	DP	Cu-Visk.	DP	Cu-Visk.	DP	Cu-Visk.	DP	Cu-Visk.
Zellstoff	784	141	812	167	808	177	674	182
Alkalicellulose-								
Maische	699	114	678	118	712	137	603	143
Alkalicellulose-								
Maische während								
des Abbaues	603	88	552	86	511	83	510	109
Alkalicellulose	443	61	420	60	417	63	410	79
Viskosecellulose	360	49	356	51	378	56	358	66
Spinnfaser	351	48	341	49	359	53	351	64

Zellstoff I ist ein veredelter Fichtenzellstoff; die Zellstoffe II, III und VI sind Buchenkunstfaserzellstoffe.

Tabelle 4. Zellstoffabbau durch Wasserstoffsuperoxyd.

Untersuchtes Material	Zellstoffe			
	IV		V	
	DP	Cu-Visk.	DP	Cu-Visk.
Zellstoff	753	169	708	185
Alkalicellulose-Maische	662	130	621	140
Alkalicellulose-Maische während des				
Abbaues	558	99	545	113
Alkalicellulose	428	68	410	73
Viskosecellulose	351	56	395	70
Spinnfaser	342	54	383	67

Die Zellstoffe IV und V sind Buchenkunstfaserzellstoffe.

Die Zellstoffe VII und VIII sind Buchenkunstfaser-Zellstoffe, die in der Alkalisierungsmaische versuchsmäßig mit Wasserstoffsuperoxyd abgebaut wurden. Der H_2O_2 -Zusatz beim alkalischen Abbau der Zellstoffe IV, V, VII und VIII betrug 4 g H_2O_2 pro 100 g Zellstoff. Der

Tabelle 5. Zellstoffabbau durch Wasserstoffsuperoxyd.

Untersuchtes Material	Zellstoffe			
	VII		VIII	
	DP	Cu-Visk.	DP	Cu-Visk.
Zellstoff.....	754	184	601	154
Alkalicellulose-Maische während des Abbaues:				
Beginn.....	705	157	549	128
Stadium 1.....	663	140	497	109
„ 2.....	462	84	426	88
„ 3.....	441	79	395	79
Ende	432	77	339	64

Zusatz erfolgte in zwei gleichen Teilen, und zwar zu Beginn und während des Abbaues. Die Kupferviskositäten sind in allen Fällen als Millipoise angegeben.

Die Kurven *I*, *II*, *III* und *VI* (Abb. 6) zeigen die Änderungen der DP- und Kupferviskositätswerte während der Zellstoffverarbeitung im

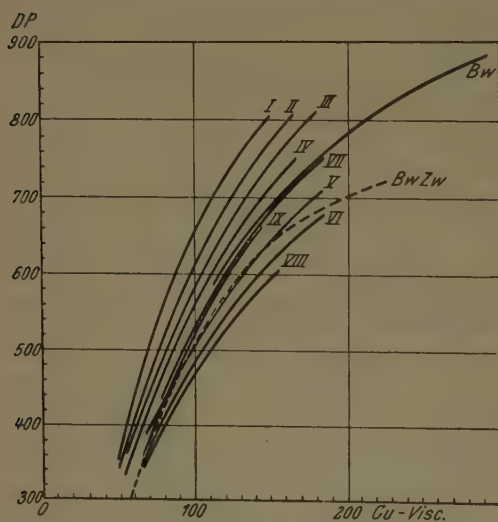


Abb. 6.

Viskoseprozeß mit Luftabbau der Alkalicellulose, die Kurven *IV* und *V* mit Wasserstoffsuperoxydabbau. Die Kurven *VII* und *VIII* betreffen den alkalischen Zellstoffabbau mittels H_2O_2 . In Abb. 6 ist ferner die Kurve *BwZw* (Tabelle 1) dargestellt, die Mischungen hochpolymerer Baumwolle und niederpolymerer Zellwolle betrifft. Die starke Krümmung der Kurve zeigt den starken Einfluß der Polydispersität der Fasermischungen. Die Kurve *Bw* zeigt den Verlauf des oxydativen

Abbaues von reiner Baumwolle.

Aus den Tabellen 3, 4 und 5 sowie aus den betreffenden Kurven der Abb. 6 ist ersichtlich, daß jedes Cellulosematerial bei der Verarbeitung im Viskoseprozeß eine charakteristische Abbaukurve besitzt. Die durch DP-Wert und Kupferviskosität der Zellstoffe bedingte Einordnung in

die Kurvenscharen der Abbildung bleibt während der ganzen Verarbeitung in charakteristischer Weise erhalten, vorausgesetzt, daß die gleiche Abbau-methode angewandt wird. Die starke Krümmung der Kurven im DP-Gebiet über 500 ist eine Folge der Beeinflussung durch die Polydispersität. Sie wird vom übermolekularen Aufbau der Fasern, ihrer Zugänglichkeit für Abbauchemikalien sowie durch das angewandte Abbauverfahren beeinflußt.

Aus Abb. 6 geht hervor, daß in gleichen DP-Bereichen die Kupfer-viskositäten der Cellulosematerialien stark unterschiedlich sein können. Beispielsweise variieren die Kupferviskositäten der untersuchten Cellulosematerialien im DP-Gebiet von 500 etwa zwischen 70 bis 110 Millipoise. Aus diesem Grunde ist eine DP-Wert-Berechnung aus den in 1%igen Lösungen bestimmten Kupferviskositäten nicht möglich. Die höheren Kupferviskositätswerte sind durch die Anwesenheit hochpolymerer Celluloseanteile bedingt, wie aus Kurve *BwZw* hervorgeht, die den Einfluß des Mischungsverhältnisses hochpolymerer und niederpolymerer Cellulose auf die Änderung der DP- und Kupferviskositätswerte zeigt. Das Verhältnis zwischen DP-Wert und Kupferviskosität ermöglicht eine gewisse Beurteilung der Zellstoffe und kann in vielen Fällen Hinweise für ihr Verhalten bei der Verarbeitung geben.

Auf eine Erscheinung sei noch hingewiesen, die für die technische Alkalisierung von Kunstfaserzellstoffen wichtig ist. In der DP-Wert- und Kupferviskositätskurve ergibt sich nämlich am Beginn der Alkalisierung meist eine geringe Unstetigkeit. Fallweise kann auch ein Anstieg der DP-Kupferviskositätswerte festgestellt werden. Dies trifft zu, wenn bei der Alkalisierung größere Mengen Hemicellulose aus den Zellstoff-fasern herausgelöst werden. Andererseits tritt ein gewisser Celluloseabbau durch die lufthaltige Alkalisierungslauge bereits in den ersten Stadien der Alkalisierung ein. Ein geringfügiger Abfall der DP-Werte ist auch dem Inlösungsgehen von gebundenem Kalk²⁰ der Zellstoffe bei der Alkalisierung zuzuschreiben. Es hat sich gezeigt, daß der in Form von karbonsauren Salzen vorliegende Kalk hauptsächlich an die niedermolekularen Celluloseanteile und Hemicellulosen gebunden ist und mit diesen bei der Zellstoffalkalisierung in komplexer Form in Lösung geht. Die in Kupferoxydammoniaklösungen bestimmten Werte für DP und Kupferviskosität zeigen, wie Untersuchungen ergeben haben, mit dem Herauslösen des Kalkes ein leichtes Absinken. Die beobachteten Unstetigkeiten am Beginne der Zellstoffalkalisierung gehen somit auf mehrere Ursachen zurück.

²⁰ Th. Kleinert und W. Wincor, Svensk Papperstidn. **53**, 638 (1950). — Siehe auch: Th. Kleinert, Textil-Rundschau (St. Gallen) **7**, 98 (1952). — Th. Kleinert und W. Wincor, Svensk Papperstidn. **56**, 874 (1953).

Bei verschiedenen Abbaufahren ist im besonderen auf den Einfluß der Diffusionsvorgänge hinzuweisen. Es trifft dies besonders für den rasch verlaufenden Wasserstoffsuperoxydabbau bzw. für den Abbau der Alkalicellulose in einer belüfteten, mechanisch bewegten Maische zu. Bei der alten Büchsenvorreife der Alkalicellulose spielen die Diffusionsvorgänge dagegen nur eine untergeordnete Rolle. Es steht außer Zweifel daß bei den rasch verlaufenden Abbauvorgängen Einflüsse in Erscheinung treten müssen, die mit der Zugänglichkeit der Zellstoffasern, das heißt mit gewissen biologischen Faktoren und dem Aufschlußzustand²¹ der Cellulosematerialien in Beziehung stehen.

²¹ R. Bartunek und W. Jancke, *Holzforschung* 7, 71 (1953).

Untersuchungen über Chinole. IV.*

Über die Acetylierung nach *Thiele* und das Verhalten gegen Borfluorid**.

Von

F. Wessely und W. Metlesics.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 15. Februar 1954.)

Es wird gezeigt, daß bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (*Thiele*-Acetylierung) bzw. Borfluorid in Äther auf verschiedene o-Chinolacetate Di- bzw. Monoacetylverbindungen von

a) Resorcinderivaten (Typus IIa) oder

b) Hydrochinonderivaten (Typus VIIa) entstehen.

Es reagieren o-Chinolacetate nach a, wenn sie in der o-Stellung zur Acetoxygruppe ein H-Atom, nach b, wenn sie an der gleichen Stelle einen Alkylrest tragen. Die Reaktionen, vor allem die *Thiele*-Acetylierung, verlaufen mit guten Ausbeuten; sie sind also von präparativem Wert, da manche der so erhaltenen Phenole durch andere Reaktionen nur schwieriger zugänglich sind.

Es wird ein Reaktionsmechanismus aufgestellt, der den experimentellen Ergebnissen bei den meisten Chinolacetaten Rechnung trägt. Eine eigentümliche, noch nicht erklärbare Umlagerung wurde beim Chinolacetat V beobachtet. Auch bei IV fanden wir unerwartete Reaktionsprodukte, die noch der konstitutionellen Aufklärung harren.

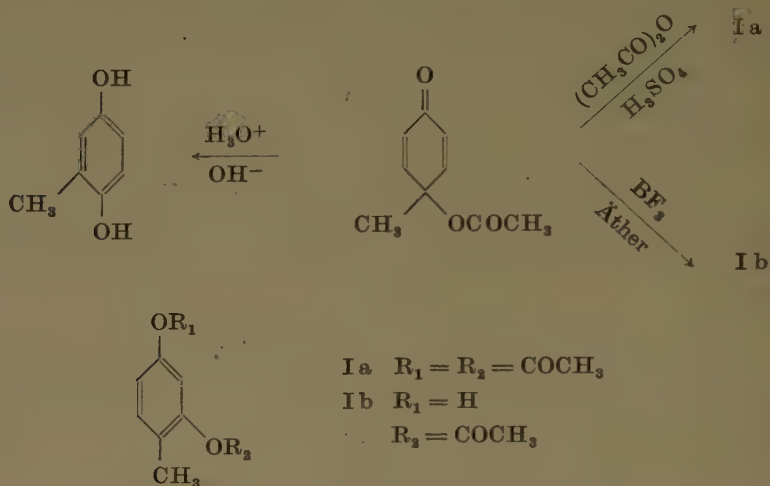
In einer vor kürzerer Zeit erschienenen vorläufigen Notiz beschreiben *B. Witkop* und *Sidney Goodwin*¹ eine Reihe von auch biochemisch interessanten Reaktionen an einigen p-Chinolacetaten, die sie nach der

* Als III zählen wir die Arbeit: „Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole. III“, Mh. Chem. 84, 655 (1953).

** Herrn Prof. Dr. L. Ebert in aufrichtiger Verbundenheit zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Exper. 8, 377 (1952).

von uns angegebenen Methode aus den Phenolen mit Bleitetraacetat PbTA herstellen. Aus dem 4-Methyl-p-chinolacetat erhielten sie die in der untenstehenden Formelübersicht angeführten Reaktionsprodukte:



Auch wir hatten derartige Untersuchungen in unserem Arbeitsprogramm. Da aber die p-Chinole von den genannten Autoren in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen worden waren, haben wir uns vor allem mit dem Verhalten der o-Chinole befaßt.

In dieser Arbeit beschreiben wir die Einwirkung von:

1. Essigsäureanhydrid unter Zusatz von H_2SO_4 (Reaktion 1),
2. Borfluorid in Äther (Reaktion 2)

auf folgende Chinolverbindungen:

2-Methyl-o-chinolacetat² II, 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat² III, 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat³ IV, 2-Methoxy-4-formyl-o-chinolacetat⁴ V, 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat⁵ VI, 1-Acetoxy-2-oxo-bicyclo-[0,3,4]-nonadien-(3,5)⁵ VII, 1-Acetoxy-2-oxo-bicyclo-[0,4,4]-decadien-(3,5)⁵ VIII, 4-Carbäthoxymethyl-p-chinol⁶ IX und 6-Acetoxy-3-oxo-bicyclo-[0,3,4]-nonadien-(1,4)⁵ X.

Für alle erhaltenen Reaktionsprodukte, mit Ausnahme der in der Tabelle auf S. 641, die die Ergebnisse zusammenfaßt, besonders bezeichneten Fälle, wurde, soweit sie unbekannt waren, ein einwand-

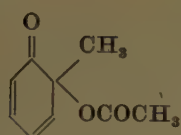
² F. Wessely und F. Sinwel, Mh. Chem. 81, 1066 (1950).

³ F. Wessely und E. Schinzel, Mh. Chem. 84, 439 (1953).

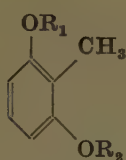
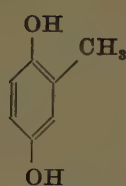
⁴ F. Wessely und J. Kotlan, Mh. Chem. 84, 297 (1953).

⁵ F. Wessely, J. Kotlan und W. Metlesics, Mh. Chem. 85, 69 (1954).

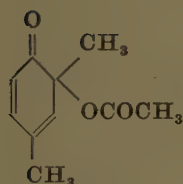
⁶ A. Siegel und H. Keckeis, Mh. Chem. 84, 917 (1953).



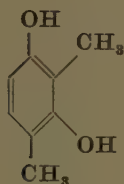
II

II a $R_1 = R_2 = \text{CH}_3\text{CO}$ II c $R_1 = \text{H}$ $R_2 = \text{CH}_3\text{CO}$ 

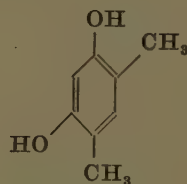
II b



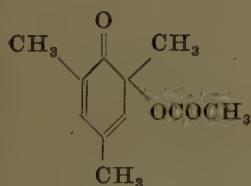
III



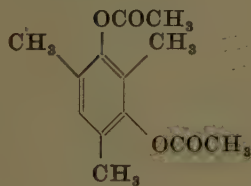
III a



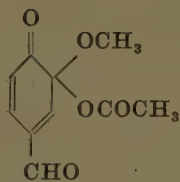
III b



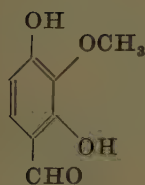
IV



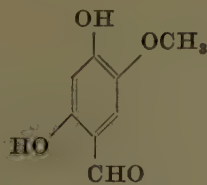
IV a



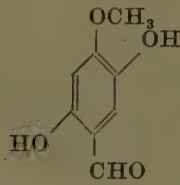
V



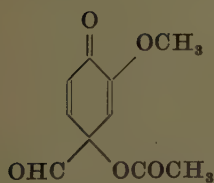
V a



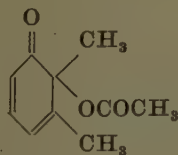
V b



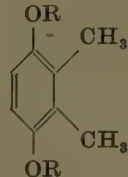
V c

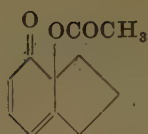


V'

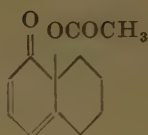


VI

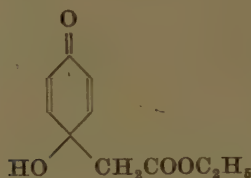
VI a $R = \text{CH}_3\text{CO}$ VI b $R = \text{H}$



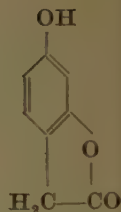
VII

VII a $R_1 = R_2 = \text{CH}_3\text{CO}$ VII b $R_1 = \text{H} \quad R_2 = \text{CH}_3\text{CO}$ 

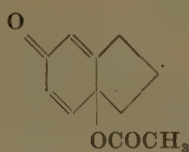
VIII

VIII a $R_1 = R_2 = \text{CH}_3\text{CO}$ VIII b $R_1 = \text{H} \quad R_2 = \text{CH}_3\text{CO}$ 

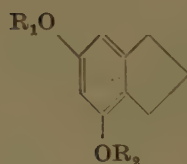
IX



IX a



X

X a $R_1 = R_2 = \text{H}$ X b $R_1 = \text{H} \quad R_2 = \text{CH}_3\text{CO}$

freier Konstitutionsbeweis geführt. Sonst wurden sie durch Schmp. und Mischschmp. und Papierchromatogramm identifiziert.

Wie aus den Ausbeuteangaben der Tabelle hervorgeht, besitzt vor allem die *Thiele*-Acetylierung für die Gewinnung mancher der erhaltenen Resorcin- und Hydrochinonderivate präparativen Wert, da manche von diesen auf anderem Wege nur schwieriger zugänglich sind. Die BF_3 -Umlagerung kann für die Darstellung von Monoacetylderivaten von Bedeutung sein.

Überblickt man die Ergebnisse bei der *Thiele*-Acetylierung der Chinole, so fällt auf, daß das neu eintretende O-Atom zum vorhandene Ketonsauerstoff bei den Chinolen II bis V in *m*-Stellung unter Bildung von Resorcinderivaten eintritt, wobei die der Acetoxygruppe benachbarte Stellung bevorzugt aufgesucht wird. Bei den Chinolen VI bis VIII wird die *p*-Stellung unter Entstehung von Hydrochinonderivaten besetzt. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man sich den Reaktionsmechanismus

Tabelle.

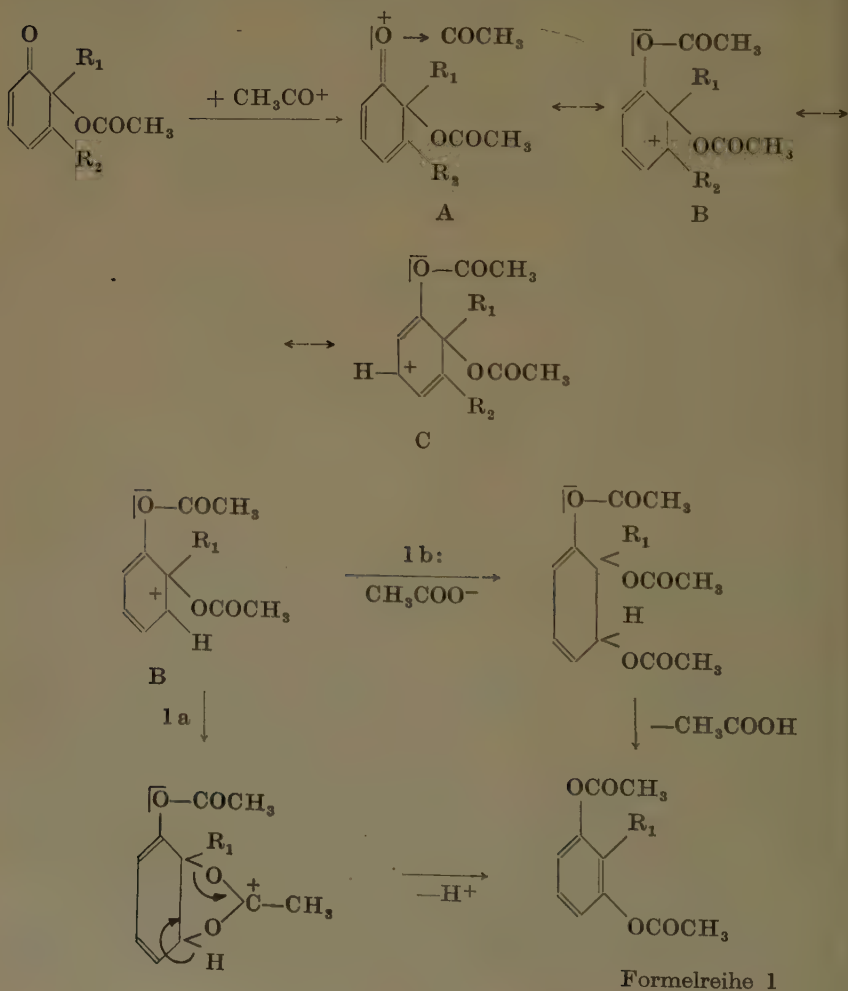
Substanz u. Reaktion	Reaktionsprodukt und (Ausbeute)	Stellung der O-Atome im Reaktionsprod.	Bemerkungen
II 1	IIa (85%), IIb (Spur)	meta (para, Spur)	papierchroma- tographisch untersucht
II 2	IIc (70%, roh)	meta	
III 1	IIIa (20%), IIIb (Spur)	"	*, daneben 1 Phenol
III 2	nicht untersucht	—	nicht näher untersucht
IV 1	IVa (60%) Triacetylprodukt $C_{24}H_{28}O_6$ (20%)	" —	Konstitution nicht geklärt
IV 2	Diphenol $C_{18}H_{22}O_2$ (10%)	—	Konstitution nicht geklärt
V 1	Va, Vb } Vc } Summe (50%)	meta para	* *
V 2	nur amorphe, undestillable Körper		
VI 1	VIa (85%)	para	
VI 2	VIb (50%)	"	
VII 1	VIIa (85%)	"	
VII 2	VIIb (40%)	"	
VIII 1	VIIIa (80%)	"	
VIII 2	VIIIb (60%)	"	
IX 1	IXa (65%)	meta	*
IX 2	nicht untersucht		
X 1	Xa (60%)	"	
X 2	Xb (35%)	"	Stellung der Acetylgruppe nicht streng bewiesen

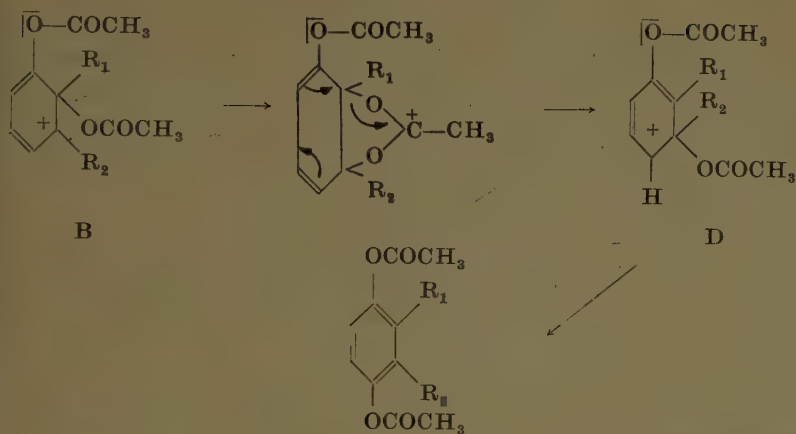
* Bei diesen Reaktionen wurde das Rohprodukt sofort verseift und die Phenole identifiziert. Die Ausbeuten sind über beide Stufen gerechnet.

der *Thiele*-Acetylierung überlegt. Man wird nicht fehlgehen, als erste Phase dieser Reaktion, so wie es auch *Witkop* tut, eine Addition des Acetylkations CH_3CO^+ , das aus Essigsäureanhydrid unter dem Einfluß von H_2SO_4 oder BF_3 entsteht, an den Carbonylsauerstoff des Chinols anzunehmen. Wenn man überhaupt dieses primäre Reaktionsprodukt formelmäßig darstellen darf (A), wird es energiereich sein und es werden sich die Elektronen in Richtung stabilerer, energieärmerer Grenzformeln verschieben (B und C). Von diesen beiden kann man B wegen der in dieser Formel enthaltenen Konjugation der C-Doppelbindungen als energetisch begünstigt ansehen und muß annehmen, daß die in B dargestellte Elektronenverteilung für das weitere Reaktionsgeschehen ent-

scheidend sein wird. Es ist dann zu erklären, warum die nächsten Schritte, die zur Aromatisierung unter Bildung des Diacetylphenols führen, zu verschiedenen Reaktionsprodukten führen, je nachdem, ob 1. R_2 Wasserstoff oder 2. R_2 ein Alkylrest ist. Es hängt dies wohl mit der verschieden leicht eintretenden Abspaltung von R_2 als Kation im weiteren Reaktionsgeschehen zusammen. Wasserstoff als R_2 wird leichter als Proton abgespalten, als ein Alkylkation.

Im Falle 1 muß aus den Chinolacetaten II, III, IV, V ein Resorcinderivat entstehen. Denn nach der Formelreihe 1 bildet sich das Resorcinderivat entweder nach 1a; es tritt intramolekulare Wanderung des Acetoxyrestes an das benachbarte C-Atom mit der kleineren Elektronen-





Formelreihe 2

dichte (Elektronensextett in B) und Abspaltung eines Protons ein, oder nach 1b: es lagert sich ein Acetation aus dem Lösungsmittel an, unter nachträglicher Abspaltung von Essigsäure.

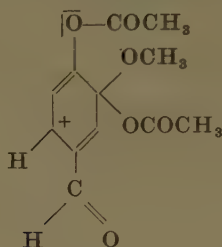
In einem Fall, nämlich beim Chinolacetat II, haben wir auch bei einer besonders sorgfältigen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eine *Spur Toluhydrochinon* erhalten. Auch dieser Befund fügt sich in den Reaktionsmechanismus ein, denn seine Bildung ist nach der Formelreihe 2 zu erklären.

Wir haben aber auch bei der sorgfältigsten Prüfung kein 2,4-Dioxytoluol gefunden, woraus hervorgeht, daß eine der Grenzformel C entsprechende Elektronenanzordnung nicht zustande kommt und es erscheint uns in diesem Zusammenhang von Interesse, daß aus dem Chinolacetat III bei sorgfältiger chromatographischer Aufarbeitung eine Spur des 4,6-Dimethylresorcins (IIIb) gefunden wurde. Es ist hier also ein Einfluß der zum Chinolsauerstoffatom p-ständigen Methylgruppe festzustellen, der vielleicht auf einen Hyperkonjugationseffekt zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang verweisen wir auch auf die weiter unten diskutierten Verhältnisse beim Chinolacetat V.

Im Falle 2 muß aus den Chinolacetaten VI, VII, VIII die Reaktion wegen der wesentlich schwierigeren Abspaltung eines Alkylkations zu einem *Hydrochinonderivat* führen. Denn eine Aromatisierung von B kann nur auf einem Reaktionsweg erfolgen, der durch die Formelreihe 2 dargestellt werden kann. Es erfolgt also zunächst eine intramolekulare Wanderung eines Acetoxyrestes unter Bildung von D. Dann kann die Reaktion entweder nach 1a oder 1b unter Bildung des Diacetylhydrochinonderivates ablaufen.

Beim Chinolacetat V beobachteten wir zum Unterschied von den anderen o-Chinolacetaten die Bildung von 2 isomeren Resorcinderivaten

Va, Vb. Während für die Bildung von Va die Grenzstruktur B maßgebend ist, muß man für Vb annehmen, daß dessen Entstehung über die Grenzstruktur C verläuft. Im speziellen Falle wäre sie durch folgende Formel



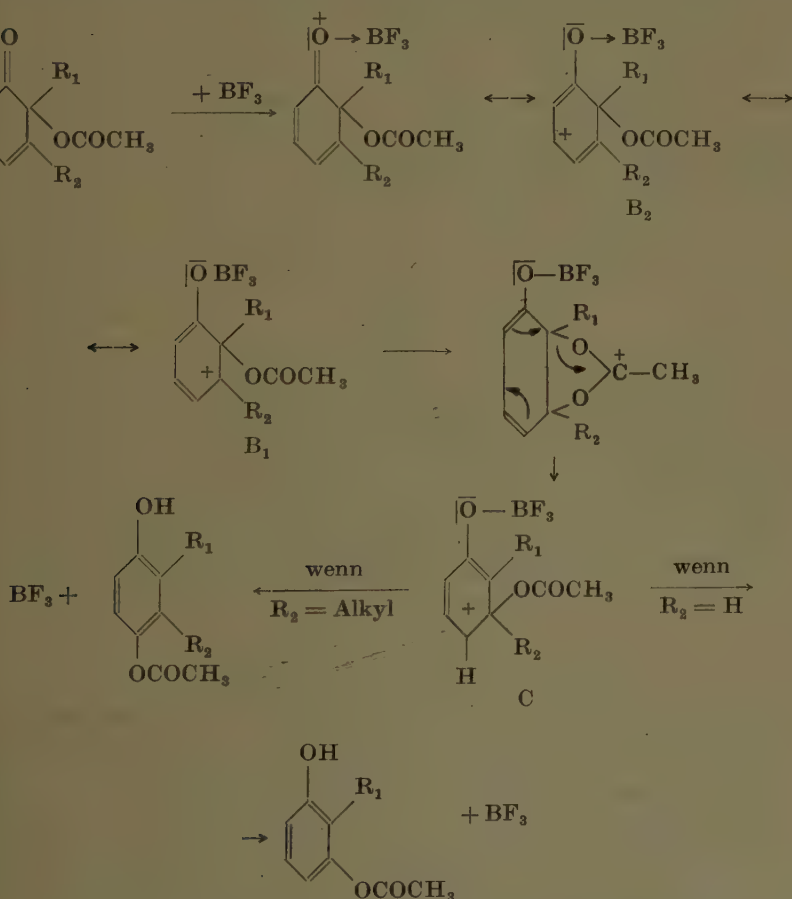
wiederzugeben. In dieser liegt eine Konjugation einer C=O- und einer C=C-Doppelbindung vor, und es ist verständlich, daß die Elektronenverteilung auch in Richtung dieser Grenzanordnung liegen kann.

Sehr eigentümlich ist die Bildung von Vc, die nach dem bisherigen nicht zu erklären ist. Man ist gezwungen, eine Wanderung entweder der CHO- oder OCH₃-Gruppe anzunehmen, die unseres Wissens aber bisher nicht bekannt geworden ist. Es ist auch noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß dem Methoxy-formyl-chinolacetat nicht die Konstitution V, sondern die andere, ebenfalls von uns in Betracht gezogene, aber aus spektralen Gründen abgelehnte Formel V' zukommt. Aber auch aus einer Verbindung dieser Konstitution können bei der *Thiele*-Acetylierung unter Zugrundelegung des obigen Reaktionsschemas nur die Verbindungen Va und Vb entstehen. Es ist uns also auf Grund des bisherigen Versuchsmaterials, das weiter ergänzt werden wird, nicht möglich, eine Erklärung für die Bildung von Vc zu geben.

Bei der *Thiele*-Acetylierung von IV erhielten wir neben dem erwarteten Mesorcindiacetat, das in einer Ausbeute von etwa 60% d. Th. anfällt, eine Verbindung der Formel C₂₄H₂₈O₆. Sie enthält 3 Acetylgruppen schmilzt bei 160 bis 162° und wird in 20%iger Ausbeute gewonnen. Bei der sauren Verseifung gewinnt man das Phenol C₁₈H₂₂O₃ vom Schmp. 210 bis 211°. Wir glauben, daß in diesen Verbindungen Diphenyllderivate vorliegen, es steht aber noch der exakte Konstitutionsbeweis aus.

Für die bei der Einwirkung von BF₃ in Äther auf die o-Chinolacetate entstehenden Stoffe ist der von *Witkop* für das Chinolacetat I formulierte Reaktionsmechanismus nur zum Teil verständlich. Denn es soll danach zuerst die Verbindung A (vgl. S. 642) entstehen, aus der sich über B durch eine intramolekulare Wanderung des Acetoxyrestes das Monoacetat des entsprechenden Resorcinderivates bildet. Es ist aber nicht einzusehen, wie mit BF₃ in Äther überhaupt A entstehen soll, da es uns nicht verständlich ist, woher das Acetylkation stammt. Man wird aber annehmen

können, daß bei der Einwirkung von BF_3 der Weg über eine polare Struktur mit einer Elektronenanordnung, wie sie in B_1 enthalten ist, führt; diese ist wegen der Konjugation gegenüber B_2 begünstigt. Wenn R_2 Wasserstoff ist, wird dieser nach einer intramolekularen Wanderung eines Acetoxyrestes und Bildung von C als Proton abgespalten und tritt an das bei der Abspaltung des BF_3 freiwerdende Elektronenpaar des Sauerstoffes. Es wird das *Monoacetat des Resorcinderivates* gebildet. Ist R_2 ein Alkylrest, so tritt nochmalige intramolekulare Wanderung des Acetoxyrestes und unter Abspaltung von BF_3 und Wanderung des Protons an den Sauerstoff Aromatisierung zum *Hydrochinonderivat* ein.



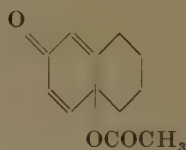
Die bei den einzelnen Chinolacetaten erhaltenen Reaktionsprodukte stimmen mit den nach diesem Mechanismus zu erwartenden überein. Nur beim Chinolacetat IV erhielten wir nicht das Monoacetat des Mesorcins,

sondern neben anderen, noch nicht rein erhaltenen Stoffen in etwa 10%iger Ausbeute eine Verbindung $C_{18}H_{22}O_2$ vom Schmp. 152 bis 153°, deren Diacetat $C_{22}H_{26}O_4$ bei 132 bis 134° schmolz. Die Konstitution wurde nicht aufgeklärt, aber es erschien die Identität dieser Verbindungen mit jenen von *K. Fries* und *E. Brandes*⁷ bzw. *S. Cosgrove* und *W. Waters*⁸ erhaltenen möglich.

Wir verdanken Herrn Prof. Dr. *W. A. Waters* Proben seiner Präparate, deren Vergleich mit unseren (Mischprobe) Identität ergab.

Was endlich die beiden von uns untersuchten p-Chinolverbindungen IX und X betrifft, so erklärt sich die Bildung der Reaktionsprodukte bei der *Thiele*-Acetylierung auf Grund eines Reaktionsverlaufes, wie ihn schon *Witkop* für die Reaktion des 4-Methyl-p-chinolacetats aufgestellt hat.

Bei der BF_3 -Umlagerung ziehen wir den von uns auf S. 645 angegebenen Mechanismus vor. Aus beiden Verbindungen erhielten wir nur Stoffe, in welchen die OH-Gruppen m-ständig sind. Dies verdient besonders bei X Erwähnung, da in einem kurzen Vortragsreferat *B. Witkop*⁹ bei dem analogen Chinolacetat XI



einen Dualismus der Umlagerung beschrieben hat. Bei der *Thiele*-Acetylierung entstand das Hydrochinonderivat, mit BF_3 in Äther hingegen das Resorcinderivat.

Da wir beim Chinolacetat X keinen verschiedenen Reaktionsverlauf bei den Reaktionen 1 und 2 beobachteten, zeigt sich hier ein bemerkenswerter Unterschied im reaktiven Verhalten der beiden Chinolacetate X und XI, den wir nicht erklären können.

Experimenteller Teil.

A. Allgemeines.

Ausgangsmaterialien: Die Darstellung der Chinolverbindungen erfolgte in der bei den vorher angegebenen Literaturstellen beschriebenen Weise. Nur für das 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat III wollen wir eine verbesserte Methode angeben:

12,2 g Phenol wurden in wenig Chloroform gelöst und nach und nach unter Kühlung eine Lösung von 70 g eisessigfeuchtem PbTA (82%) in 350 ml Chloroform zutropfen gelassen. An der Eintropfstelle zeigte sich eine intensive

⁷ Ann. Chem. **542**, 48 (1939).

⁸ J. Chem. Soc. London **1951**, 1728 sowie *R. Moore* und *W. Waters*, *ibid.* **1954**, 245. Die Konstitution dieser Verbindungen ist noch nicht geklärt.

⁹ Angew. Chem. **65**, 466 (1953).

Blaufärbung, die beim Umschütteln immer wieder verschwand und mit den letzten ml PbTA-Lösung (Überschuß) nicht mehr auftrat. Nach der üblichen Aufarbeitung gingen bei 0,05 Torr und 70 bis 150° 10,5 g eines gelben Öles über, das vollkommen kristallinisch erstarrte. Umlösen aus Äther-Petroläther ergab 9 g der Substanz III, das sind 50% d. Th.

Reaktion 1: Thiele-Acetylierung mit $H_2SO_4^{10}$.

Wir verfahren, wenn nicht anders angegeben, nach folgender Vorschrift: 0,005 Mole der jeweiligen Substanz wurden fein zerrieben und in ein gekühltes Gemisch von 1,7 ml Acetanhydrid und 0,05 ml konz. H_2SO_4 portionenweise eingerührt. Die Lösung wurde durch 3 bis 6 Stdn. bei 40 bis 50° gehalten und nach Kühlung auf Eis gegossen. Die ausfallenden Produkte wurden abfiltriert bzw., falls ölig, ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde dann mit $NaHCO_3$ -Lösung entsäuert, getrocknet und der Rückstand wie später angegeben behandelt.

Reaktion 2: Einwirkung von BF_3 in siedendem Äther.

Wenn nicht anders angegeben, haben wir 0,002 Mole des entsprechenden Chinolacetates in 5 ml absol. Äther gelöst und mit einer Lösung von 0,35 ml BF_3 -Ätherat in 5 ml absol. Äther (1 Mol) versetzt. Diese Lösung wurde 25 bis 30 Stdn. bei der Temp. des siedenden Äthers gehalten, dann mit 2 n HCl geschüttelt, mit $NaHCO_3$ -Lösung entsäuert und der Äther nach Trocknen mit Na_2SO_4 abgedampft.

Verseifung der acetylierten Phenole.

Wir haben stets etwa 0,5 g Substanz in 15 ml Methanol gelöst und mit der gleichen Menge 2 n HCl oder 10% H_2SO_4 versetzt. Da nach BF_3 -Umlagerungen unverändertes Chinolacetat vorliegen kann, empfiehlt sich die Verwendung von HCl zur Verseifung des Rohproduktes nicht, da Aromatisierungsreaktionen zu Chlorphenolen stattfinden¹¹, deren Abtrennung die Aufarbeitung schwierig macht. Mit H_2SO_4 wurden ähnliche Reaktionen nicht beobachtet. Die Lösung wird 3 bis 5 Stdn. im N_2 -Strom zum Sieden erhitzt und dann entsprechend aufgearbeitet.

Die Acetylierung der Phenole wurde in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid und Pyridin durchgeführt.

Papierchromatographie der Phenole.

Die Substanzen wurden mit der oberen Phase eines Gemisches von Benzol: Eisessig: Wasser = 4:1:5 absteigend laufen gelassen. Nach dem Trocknen besprühten wir das Papier mit einer wäßr.-alkohol. Lösung von diazotierter Sulfanilsäure; anschließend wird mit NH_3 geräuchert.

Schmelzpunkte wurden am Kofler-Apparat mit Thermometerablesung bestimmt und sind unkorrigiert. Die angegebenen Sublimations- bzw. Destillationstemperaturen beziehen sich auf die Luftbadtemperaturen bei Kugelrohrdestillationen.

¹⁰ Versuche an einzelnen Chinolacetaten unter Verwendung von BF_3 als Katalysator [L. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3165 (1948)] ergaben die gleichen Produkte.

¹¹ E. Bamberger und E. Reber, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2268 (1907); **46**, 787 (1913).

B. Spezielles.

2-Methyl-o-chinolacetat II.

Reaktion 1: Der Ätherrückstand wurde bei 0,1 Torr und 80 bis 110° destilliert, wobei ein wasserklares Öl übergang, das nach Stehen über Nacht kristallisierte. Dieses Rohprodukt lieferte aus Methanol-Wasser feine weiße Nadeln vom Schmp. 42 bis 44° (IIa). Ausbeute 85% d. Th.

$C_{11}H_{12}O_4$. Ber. C 63,45, H 5,81. Gef. C 63,50, H 5,98.

Die Konstitution von IIa wurde durch Verseifung und Bestimmung des Mischschmp. mit 2,6-Dioxytoluol bewiesen. Da unser Produkt im Gegensatz zu dem Vergleichspräparat eine sofortige Reduktion einer ammoniakal. $AgNO_3$ -Lösung bewirkte, haben wir die Mutterlauge papierchromatographisch untersucht. Es zeigte sich ein Fleck mit dem gleichen R_f -Wert und der gleichen Farbreaktion wie parallel laufendes Toluhydrochinon. Um die Anwesenheit dieses Phenols durch einen Mischschmp. zu bekräftigen, wendeten wir folgendes Verfahren an: 0,12 g rohes Verseifungsprodukt wurden nach Zusatz von 0,07 g CrO_3 in H_2SO_4 1 : 5 der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das gelblich übergehende Destillat wurde ausgeäthert, der Äther mit einer wäßr. Lösung von $Na_2S_2O_4$ geschüttelt und der Ätherrückstand bei etwa 120° und 16 Torr destilliert. Die erhaltenen Kristalle zeigten nach dem Waschen mit wenigen Tropfen Benzol einen Schmp. von 122 bis 124° und gaben im Gemisch mit synthetischem Toluhydrochinon keine Depression (IIb).

Reaktion 2: Versuche, die oben angegebenen Bedingungen bezüglich der Einwirkungsdauer und BF_3 -Konzentration zu mildern, schlugen fehl. Das Produkt enthielt dann stets unverändertes Chinolacetat.

Die Hochvakuumdestillation des Ätherrückstandes lieferte in 70%iger Ausbeute ein bei 90 bis 120° übergehendes farbloses Öl. Dieses kristallisierte beim Anreiben und wurde nach Umlösen aus Methanol-Wasser bei 0,05 Torr und 75 bis 90° sublimiert. Schmp. 69 bis 71° (IIc).

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65,05, H 6,07, CH_3CO 25,9.

Gef. C 65,12, H 5,92, CH_3CO 25,7.

Die Konstitution ergibt sich eindeutig durch Acetylierung zu IIa und Verseifung zu 2,6-Dioxytoluol. Die Mischschmp. zeigten keine Depression.

2,4-Dimethyl-o-chinolacetat III.

Reaktion 1: Das Rohprodukt wurde sofort sauer verseift und lieferte nach Destillation bei 0,1 Torr und 80 bis 120° ein nur wenig verfärbtes, teilweise kristallisierendes Öl. Die Ausbeute betrug 80% d. Th. über beide Stufen. Am Papierchromatogramm zeigten sich 4 Phenole mit stark verschiedenem R_f -Wert. Bei Übertragung dieses Versuches auf eine mit Zellulosepulver gefüllte Säule konnte die Hauptmenge (20% d. Th.) als 2,4-Dimethylresorcin (IIIa) identifiziert werden. Der Schmp. lag bei 110 bis 111°. Der Schmp. des vorhandenen Vergleichspräparats¹² wurde im Gemisch mit IIIa nicht herabgesetzt. Die Bildung einer Spur 4,6-Dimethylresorcin (IIIb) konnte ebenfalls durch Mischprobe sichergestellt werden. Auf das Vorkommen eines dritten Phenols, dessen Konstitution noch nicht feststeht, wurde schon im theoretischen Teil hingewiesen. Das im Papier-

¹² Dargestellt nach A. Bauer-Benedikt und H. Punzengruber, Mh. Chem. 81, 776 (1950).

chromatogramm festgestellte vierte Phenol erwies sich als Monoacetat des 2,4-Dimethylresorcins; es ist wegen zu kurzer Verseifungszeit in dem Reaktionsgemisch enthalten.

2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat IV.

Reaktion 1: Hochvakuumdestillation lieferte zwei Fraktionen. Bei 100 bis 130° ging ein leicht bewegliches, farbloses Öl über, aus dem mit Äther-Petroläther Kristalle gewonnen wurden, die mit *Mesorcinacetat (IVa)* identisch waren. Die Ausbeute betrug etwa 60% d. Th. Die andere Fraktion ging bei 170 bis 210° als gelbliches Glas über und wurde in etwa 20%iger Ausbeute erhalten. Das glasige Produkt wurde durch Anreiben mit Methanol zur Kristallisation gebracht, mehrmals aus Benzol-Petroläther umgelöst und hatte dann einen Schmp. von 160 bis 162°.

$C_{24}H_{28}O_6$. Ber. C 69,88, H 6,84, CH_3CO 31,3.

Gef. C 69,85, H 6,80, CH_3CO 31,5.

Die C, H-Werte sind Mittel aus 6 Analysen, der Acetylwert entspricht 3 Acetylgruppen. Die Verseifung dieses Triacetates liefert ein Phenol, das aus Eisessig-Wasser umgelöst und bei 160 bis 180° und 0,05 Torr sublimiert, bei 210 bis 211° schmolz.

$C_{18}H_{22}O_3$. Ber. C 75,49, H 7,74, Molgew. 286.

Gef. C 75,44, H 7,84, Molgew. 283 (*Rast*).

Eine in der Ausführungsform von *E. Clar*¹³ durchgeführte Zn-Staubschmelze lieferte eine ansehnliche Menge Mesitol; sonst nur undefinierbare Produkte.

Reaktion 2: 10 g Substanz IV wurden in 250 ml absol. Äther gelöst, mit einer Lösung von 8 ml BF_3 -Ätherat in 50 ml absol. Äther versetzt und 28 Std. am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dabei verfärbte sich die Lösung tiefrot bis schwarz und am Ende der Einwirkungsdauer hatte sich an der Kolbenwand ein schwarzer Beschlag abgesetzt. Die Ätherlösung wurde, wie vorher beschrieben, aufgearbeitet und lieferte als Rückstand ein rotes Öl. Dieses wurde in wenig Benzol gelöst, auf eine Säule 2 × 60 cm (gefüllt mit Al_2O_3 nach *Brockmann*) gebracht und mit etwa 2500 ml Benzol eluiert. In den ersten Fraktionen (250 ml) war nur Mesitol enthalten. Die späteren 900 ml enthielten rote Öle, die mit Benzol nur zu geringen Teilen kristallisierten und nicht verarbeitet wurden. Der Abdampfrückstand der nächsten Fraktionen wurde vereinigt, aus Benzol unkristallisiert und ergab ein *Phenol* mit dem Schmp. 152 bis 153°. Ausbeute 1,1 g (10% d. Th.).

$C_{18}H_{22}O_2$. Ber. C 79,96, H 8,20. Gef. C 80,01, H 8,30.

Nach *Acetylierung* wurde in feinen, weißen Nadeln ein Diacetat erhalten, das nach Umlösen aus Äther-Petroläther bei 132 bis 134° schmolz und dessen Analyse mit den vorgesehenen Daten übereinstimmte:

$C_{22}H_{26}O_4$. Ber. C 74,55, H 7,39, CH_3CO 24,3, Molgew. 354.

Gef. C 74,71, H 7,41, CH_3CO 24,7, Molgew. 347 (*Rast*).

Auf die Identität dieser Substanz mit einem Präparat ebenfalls noch ungeklärter Konstitution, das wir von Herrn Prof. Dr. W. A. Waters erhielten, wurde schon im theoretischen Teil hingewiesen.

¹³ *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1645 (1939).

Den Rest des roten Öles haben wir mit Äther aus der Säule extrahiert und noch nicht weiter untersucht.

2-Methoxy-4-formyl-o-chinolacetat V.

Reaktion 1: Der Ätherrückstand lieferte bei der Hochvakuumdestillation zwischen 150 und 250° in fast quantitativer Ausbeute ein glasiges Produkt. Nachdem Kristallisation mit den üblichen Mitteln nicht zu erreichen war, wurde die Gesamtmenge verseift, wobei sich die Lösung stark verfärbte. Nach Destillation bei 0,1 Torr und 70 bis 200° erhielten wir in 50%iger Ausbeute (auf Chinolacetat berechnet) teils ein weißes Sublimat, teils ein schwachgelbes Öl. Dieses Gemisch wurde in wenig Methanol gelöst; die in der Kälte ausfallenden Kristalle hatten einen Schmp. von 190 bis 204°. Neuerliches Umkristallisieren und Hochvakuumsublimation lieferten ein reines Produkt Vc vom Schmp. 205 bis 206°, das bei der *Methylierung* mit Dimethylsulfat *Asarylaldehyd* ergab. Um die Konstitution unseres Produktes als 2,5-Dioxy-4-methoxybenzaldehyd zu beweisen, wurde dieser nach F. Head und A. Robertson¹⁴ dargestellt und durch Mischprobe die Identität mit Vc festgestellt.

Die methanol. Mutterlauge wurde eingedampft und bei 0,1 Torr im Kugelrohr destilliert. Ein bei etwa 100° übergehendes Sublimat haben wir 2mal aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 78 bis 82° (Va). Ein Mischschmp. mit vorhandenem 2,4-Dioxy-3-methoxybenzaldehyd lag in gleicher Höhe. Außerdem lieferte die Kugelrohrdestillation der obigen Mutterlauge ein bis 180° übergehendes Öl, das aus Methanol-Wasser umkristallisiert, mit dem Schmp. 148 bis 150° zu erhalten war; mit einer authentischen Probe von 2,4-Dioxy-5-methoxybenzaldehyd¹⁵ wurde keine Depression beobachtet (Vb). Auch diese Substanz wurde durch Methylierung in den Asarylaldehyd übergeführt.

Reaktion 2: Durch Einwirkung von BF₃-Ätherat unter den vorher genannten Bedingungen konnte keine kristallisierte Substanz erhalten werden, vielmehr fielen rote, undestillable Körper an.

2,3-Dimethyl-o-chinolacetat VI.

Reaktion 1: Die erhaltenen Kristalle wurden aus Methanol-Wasser umkristallisiert und zeigten einen Schmp. von 103 bis 105° (VIa). Die Ausbeute betrug 85% d. Th. Im Gemisch mit vorhandenem 2,3-Dimethylhydrochinon-diacetat wurde keine Depression des Schmp. beobachtet.

Reaktion 2: 0,3 g Substanz VI, 5 ml Äther, absol., 0,5 ml BF₃-Ätherat, Dauer 40 Stdn. Aus der ätherischen Lösung war dann eine schwach braune Masse ausgefallen, die, in mehr Äther aufgenommen, nach der üblichen Aufarbeitung der Ätherlösung aus dieser mit Petroläther kristallisierte. Schmp. 220 bis 225° (sublimiert stark). Ausbeute 50% d. Th. (VIb). Bei dieser Reaktion entstand also ausnahmsweise kein Monoacetat, sondern das freie Dimethylhydrochinon, wie durch Mischschmp. des dargestellten Diacetates als auch des Phenols festgestellt wurde.

¹⁴ J. Chem. Soc. London 1930, 2441.

¹⁵ Wir danken Herrn Prof. A. Robertson bestens für die Zusendung dieses Präparates.

1-Acetoxy-2-oxo-bicyclo-[0,3,4]-nonadien-(3,5) VII.

Reaktion 1: 0,5 g Substanz VII, 1,7 ml Acetanhydrid, 0,05 ml konz. H_2SO_4 . Während der Acetylierung fielen weiße Nadeln aus dem Acetanhydrid aus; sie wurden nach der üblichen Aufarbeitung aus Methanol umgelöst, bei 100° und 0,05 Torr sublimiert und schmolzen dann bei 144 bis 145° (VIIa). Die Ausbeute betrug 85% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 66,65, H 6,02. Gef. C 66,51, H 6,13.

Die Verseifung lieferte 4,7-Dioxyhydrinden, das durch Mischprobe mit einem nach R. Arnold und H. Zaugg¹⁶ dargestellten Präparat identifiziert wurde.

Reaktion 2: Unter den am Anfang angegebenen Bedingungen war nach der Reaktion noch unverändertes Chinolacetat vorhanden, was die Reindarstellung des Reaktionsproduktes sehr erschwerte. 0,5 g Substanz VII, 5 ml Äther, absol., 0,5 ml BF_3 -Ätherat, Dauer 30 Stdn. Der Ätherrückstand ging bei 0,1 Torr und 100 bis 130° als gelbes Öl über, das beim Anreiben kristallisierte und nach Umlösen aus Äther-Petroläther den Schmp. 96 bis 97° hatte (VIIb). Die Ausbeute lag bei 40% d. Th.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 68,73, H 6,29. Gef. C 68,88, H 6,31.

Die Konstitution dieser Verbindung ergibt sich aus der Acetylierung und Vergleich mit VIIa bzw. synthetischem Material.

1-Acetoxy-2-oxo-bicyclo-[0,4,4]-decadien-(3,5) VIII.

Reaktion 1: 0,5 g Substanz VIII, 1,7 ml Acetanhydrid, 0,05 ml konz. H_2SO_4 . Auch hier fielen weiße Nadeln aus dem Acetylierungsgemisch aus, die nach der üblichen Aufarbeitung und Umlösen aus Benzol bei 120° im Hochvak. sublimiert wurden. Sie hatten dann den Schmp. 185 bis 186° (VIIIa) und fielen in 80%iger Ausbeute an. Im Gemisch mit dem vorhandenen Diacetat des Tetrahydronaphthohydrochinons war der Schmp. nicht verändert.

Reaktion 2: 0,5 g Substanz VIII, 5 ml Äther, absol., 0,45 ml BF_3 -Ätherat, Dauer 45 Stdn. Der Ätherrückstand wurde bei 0,05 Torr und 150° destilliert und die festen Anteile aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, wobei in 60%iger Ausbeute Kristalle mit dem Schmp. 131 bis 133° anfielen (VIIIb).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 69,88, H 6,84. Gef. C 69,94, H 6,78.

Durch Acetylierung von VIIIb und Mischschmp. des erhaltenen Produktes mit VIIIa ist die Konstitution eindeutig bewiesen.

4-Carbäthoxymethyl-p-chinol IX.

Reaktion 1: Das Rohprodukt wurde sofort verseift und nach Aufarbeitung der Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei 100 bis 120° ging ein weißes Sublimat über, das wir aus Äther im geschlossenen Rohr umgelöst haben. Es wurden in 65%iger Ausbeute (auf Chinol berechnet) Kristalle erhalten, deren Schmp. bei 174 bis 177° lag (IXa).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$. Ber. C 64,00, H 4,03. Gef. C 63,80, H 4,07.

Um die Identität von IXa mit 2,4-Dioxyphenylglessigsäure-lacton (6-Oxy-2-

¹⁶ J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1319 (1941).

oxo-cumaran) zu beweisen, wurden 0,2 g 2,4-Dimethoxyphenylelessigsäure¹⁷ in 2 ml Eisessig gelöst und mit 2 ml HBr 66% 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde verdünnt und ausgeäthert. Nach Destillation bei 0,05 Torr und 100 bis 120° und Umlösen des erhaltenen Sublimats aus Äther im geschlossenen Rohr erhielten wir Kristalle vom Schmp. 175 bis 178°, die im Gemisch mit IXa unverändert schmolzen.

6-Acetoxy-3-oxo-bicyclo-[0,3,4]-nonadien-(1,4) X¹⁸.

7,5 g Substanz X, 16,7 ml Acetanhydrid, 0,7 ml konz. H₂SO₄. Nachdem das Rohprodukt der Acetylierung nicht zur Kristallisation zu bringen war, wurde sauer verseift. Destillation bei 0,1 Torr und 130 bis 150° lieferte ein farbloses Glas, das, in siedendem Benzol gelöst, beim Abkühlen kristallisierte. Es wurden 3,5 g (60% d. Th.) Kristalle mit Schmp. 114 bis 116° erhalten (Xa).

C₉H₁₀O₂. Ber. C 71,98, H 6,71. Gef. C 72,05, H 6,87.

Ein Papierchromatogramm dieser Substanz lieferte einen Fleck mit einem R_F-Wert in der Größenordnung des Hydrochinonderivates. Da alle Brenzkatechinderivate deutlich größere R_F-Werte zeigen, vermuteten wir in der Substanz Xa das noch nicht beschriebene 4,6-Dioxyhydrinden, das auch auf Grund theoretischer Überlegungen zu erwarten war.

Ursprünglich versuchten wir die Konstitution von Xa durch oxydativen Abbau seines Dimethyläthers zur 3,5-Dimethoxyphthalsäure zu beweisen. Die Reaktion nahm aber einen noch nicht aufgeklärten, unerwarteten Verlauf, so daß wir gezwungen waren, den Konstitutionsbeweis auf folgendem synthetischen Weg zu führen:

Das 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid wurde aus 7,5 g 3,5-Dimethoxybenzoesäure mit SOCl₂ dargestellt. Ausbeute 6,5 g.

3,5-Dimethoxybenzaldehyd: Wir arbeiteten nach der Vorschrift von F. Mauthner¹⁹ (Reduktion mit 5% Pd-BaSO₄). Im Gegensatz zu dessen Angabe haben wir die Reaktion bereits nach 1½ Stdn. unterbrochen, da die durch Reduktion entstandene HCl bereits entwickelt worden war. Die Ausbeute betrug 65% d. Th.

3,5-Dimethoxyzimtsäure: 3,5 g Aldehyd wurden in 5 ml Pyridin mit 5 g Malonsäure und 0,5 ml Piperidin 2 Stdn. am Wasserbad, dann 20 Min. zum Sieden erhitzt. Diese Lösung wurde in 70 ml 2 n HCl gegossen. Ausbeute 4,2 g, das sind 97% d. Th.

3,5-Dimethoxyhydrozimtsäure wurde durch katalytische Reduktion (Pd-BaSO₄) der obigen Zimtsäure dargestellt. Die Ausbeute war quantitativ.

4,6-Dimethoxyhydrindon-(1): 4 g obiger Hydrozimtsäure wurden mit 16 g P₂O₅ in 100 ml absol. Benzol 2 Stdn. am Wasserbad unter intensivem Rühren gekocht. Die purpurrote Masse wurde mit Eis zersetzt und ausgeäthert, der Äther mit dem Benzol vereinigt und mehrmals mit Sodalösung geschüttelt. Destillation bei 0,1 Torr und 120 bis 160° lieferte eine bald

¹⁷ Dargestellt von Frl. A. Hirschel (Diss. Univ. Wien, Sept. 1938) in Analogie zu P. Julian und B. Sturgis, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1127 (1935).

¹⁸ Für die Überlassung von 4- und 5-Oxyhydrinden danken wir der Gesellschaft für Teerverwertung Duisburg-Meiderich.

¹⁹ J. prakt. Chem. 100, 180 (1920).

kristallisierende Substanz und als Hauptmenge bei 230 bis 250° ein gelbliches Öl. Dieses wurde nicht näher untersucht. Die tiefer übergegangenen Kristalle wurden aus Benzol-Petroläther umgelöst und im Hochvak. sublimiert und zeigten dann einen Schmp. von 103 bis 105,5°. Die Ausbeute betrug nur 0,75 g, das sind 20% d. Th.

$C_{11}H_{12}O_3$. Ber. C 68,73, H 6,29. Gef. C 69,32, H 6,13.

4,6-Dimethoxyhydrinden: 0,5 g des obigen Hydrindons wurden in 8 ml heißer HCl 1:1 gelöst, auf 5 g amalgamiertes Zink gegossen und 3 Stdn. unter weiterer Zugabe von HCl 1:1 erhitzt. Danach wurde das Reduktionsprodukt mit Wasserdampf übergetrieben, wobei 0,3 g feine, weiße Nadeln mit dem Schmp. 32 bis 33,5° erhalten wurden.

4,6-Dioxyhydrinden: 0,2 g Substanz wurden in 2,5 ml Eisessig gelöst, mit 2,5 ml HBr (50%) 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir nach Destillation bei 0,1 Torr und 130 bis 150° ein farbloses Glas, das nach dem Umlösen aus Benzol 0,12 g Kristalle mit dem Schmp. 116 bis 118° ergab.

Dieses Dioxyhydrinden erwies sich bei der Mischprobe als identisch mit Xa.

Reaktion 2: 0,6 g Substanz X, 10 ml Äther, absol., 1 ml BF_3 -Ätherat, Dauer 36 Stdn. Hochvakuumdestillation des Ätherrückstandes lieferte bei 120 bis 160° ein farbloses, sofort kristallisierendes Öl, das, aus Äther-Petroläther umgelöst, bei 101 bis 103° schmolz und in einer Ausbeute von 35% d. Th. erhalten wurde (Xb).

$C_{11}H_{12}O_3$. Ber. C 68,73, H 6,29, CH_3CO 22,4.

Gef. C 68,28, H 6,27, CH_3CO 22,3.

Die Verseifung dieses Produktes lieferte ein Phenol, das im Gemisch mit Xa keine Depression des Schmp. zeigte (Mischschmp. 114 bis 115°).

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

An der Darstellung der Ausgangsmaterialien und Vergleichssubstanzen war Herr W. Silhan beteiligt.

Die Beeinflussung der Grignardschen Alkylierungsreaktion durch Pyridinbasen*.

Von

F. Drahowzal und H. König.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 9. April 1954.)

Es wird gezeigt, daß Pyridinbasen die Geschwindigkeit der Grignardschen Alkylierungsreaktion auf etwa ein Zehntel des Wertes für rein ätherische Lösungen herabsetzen können. Das Beschreiten des von Pfeiffer aufgefundenen Reaktionsweges wird durch die starke komplexe Bindung der Aminmoleküle durch die Mg-Atome erschwert. In ätherischer Lösung wird noch ein zweiter Reaktionsweg wahrscheinlich gemacht, dessen Beschreitung vom Vorhandensein assoziierter Grignard-Moleküle abhängt und der daher durch starke Komplexbildner vollkommen unterdrückt wird.

Beim Zusatz von absolutem Pyridin¹ zu ätherischen Grignard-Lösungen bilden sich in heftiger Reaktion Komplexverbindungen zwischen Alkylmagnesiumhalogenid und mehreren Molekülen Pyridin, die als hellgelbe Niederschläge ausfallen². Seinerzeitige Untersuchungen zeigten, daß Pyridinzusatz zu Grignard-Lösungen deren Reaktionsverhalten gegen Aldehyde ändert³. In der folgenden Arbeit soll nun die Alkylierung unter Ausschluß von Nebenreaktionen, wie Reduktion, Enolisierung und Folge-

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ F. Drahowzal und H. König, Österr. Chem.-Ztg. **55** (1954), im Druck.

² B. Oddo, Atti accad. Lincei (Roma) (5) **13 II**, 100 (1904); **16 I**, 413 (1907); Chem. Zbl. **1904 II**, 836; **1907 I**, 1543. — F. Sachs und L. Sachs, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3088 (1904).

³ F. Drahowzal, Mh. Chem. **82**, 794 (1951). — Vgl. auch B. Oddo, Gazz. chim. ital. **37 II**, 356 (1907).

reaktionen⁴, untersucht werden. Aus diesem Grunde wurden Phenylmagnesiumbromid und Benzophenon als Reaktionspartner gewählt.

In einer Versuchsreihe wurde der Äthyläther durch steigende Mengen von Pyridin ersetzt. Zum Vergleich fanden bei zwei Ansätzen Chinolin bzw. Triäthylamin Verwendung. Die Reaktionszeit wurde so bemessen, daß auch bei aminfreiem Ansatz die Carbonylverbindung nicht ausreagierte. Dadurch wurden die Ausbeuteunterschiede größer und ließen Rückschlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeiten zu. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1.

Die *Grignard*-Lösung wurde im Überschuß vorgelegt, das Keton zugegeben. Die molaren Mengen sind bezogen auf Benzophenon $\equiv$ 1. Reaktionstemperatur = + 8° C; Reaktionszeit = 20 Min.

Versuch Nr.	Mg	PhBr	Et ₂ O	Base	Einsatz Ph ₂ CO	Ausbeute Ph ₃ COH
I	1,7	1,5	9,0	0,0 (Pyridin)	1	0,83
II	1,7	1,5	7,5	1,5 „	1	0,83
III	1,7	1,5	6,0	3,0 „	1	0,49
IV	1,7	1,5	4,5	4,5 „	1	0,31
V	1,7	1,5	3,0	6,0 „	1	0,23
VI	1,7	1,5	1,5	7,5 „	1	0,23
VII	1,7	1,5	3,0	6,0 (Chinolin)	1	0,18
VIII	1,7	1,5	3,0	6,0 (Et ₃ N)	1	0,83

Die Ausbeuten an Alkylierungsprodukt ergaben die in Abb. 1 dargestellte Kurve. Die Analyse alkalischer Ätherauszüge zeigte, daß unter den Reaktionsbedingungen die Pyridinbasen nicht alkyliert wurden und daher kein *Grignard*-Reagens durch eine solche Reaktion verbraucht wurde. Die geringe Pyridinmenge in Versuch II konnte die Ausbeute wahrscheinlich deshalb nicht merklich beeinträchtigen, weil sie nur zur Ausfällung des Überschusses an *Grignard*-Verbindung ausreichte. Aus dem Kurvenverlauf kann grob abgeschätzt werden, wieviele Moleküle Pyridin die Komplexverbindung durchschnittlich enthält. Es wurde angenommen, daß sich aus 1 Mol Brombenzol 0,9 Mole *Grignard*-Verbindung und, entsprechend dem entstandenen Diphenyl, 0,05 Mole Magnesiumdibromid gebildet haben, also insgesamt 0,95 Mole an Magnesiumverbindungen, die Pyridin binden können. Die Ausbeuten sinken etwa ab einer Pyridinmenge von 4 Mol pro Mol im Überschuß eingesetzter Mg-Verbindung bis zu einem Einsatz von 4 Mol pro Mol insgesamt anwesender Mg-Verbindungen. Noch größere Pyridinzugaben ändern die Ausbeuten

⁴ J. B. Conant und A. H. Blatt, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1227 (1929). — F. Shine, J. Chem. Soc. London **1951**, 8.

nicht mehr. Anfangs- und Endwert der Kurve deuten so auf die Zahl 4 (vgl. Abb. 1).

Da Temperatur und Zeit in der ganzen Versuchsreihe konstant gehalten wurden, stellen die Ausbeuten ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeiten dar. Die Reaktionen verlaufen aber teilweise homogen und teilweise inhomogen, daher ist keine eindeutige Auswertung möglich. Werden näherungsweise homogene Reaktionen 1., 2. und 3. Ordnung in Erwägung gezogen, so errechnet sich für die Geschwindigkeitskonstante des Versuches Nr. V der 0,09- bis 0,15fache Wert des Versuches Nr. I⁵.

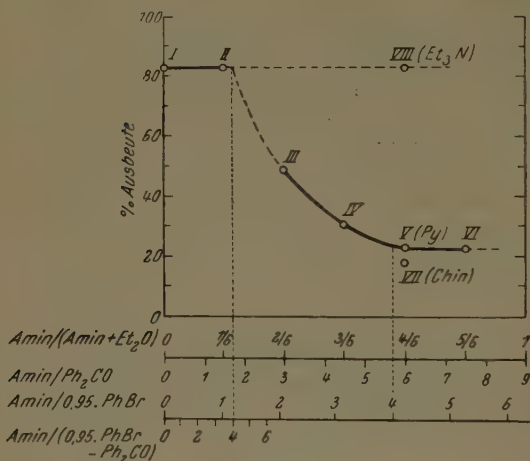


Abb. 1.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde also um etwa eine Größenordnung vermindert.

Es war theoretisch nicht vorauszusehen, daß Chinolin die Alkylierungsreaktion stärker beeinträchtigt als Pyridin. Dagegen kann die Inaktivität des Triäthylamins durch seine große Raumbeanspruchung erklärt werden, die eine Einschränkung der Komplexstabilität zur Folge hat⁶.

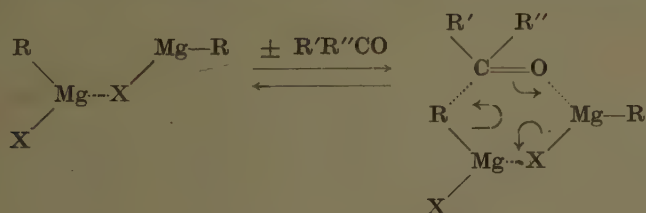
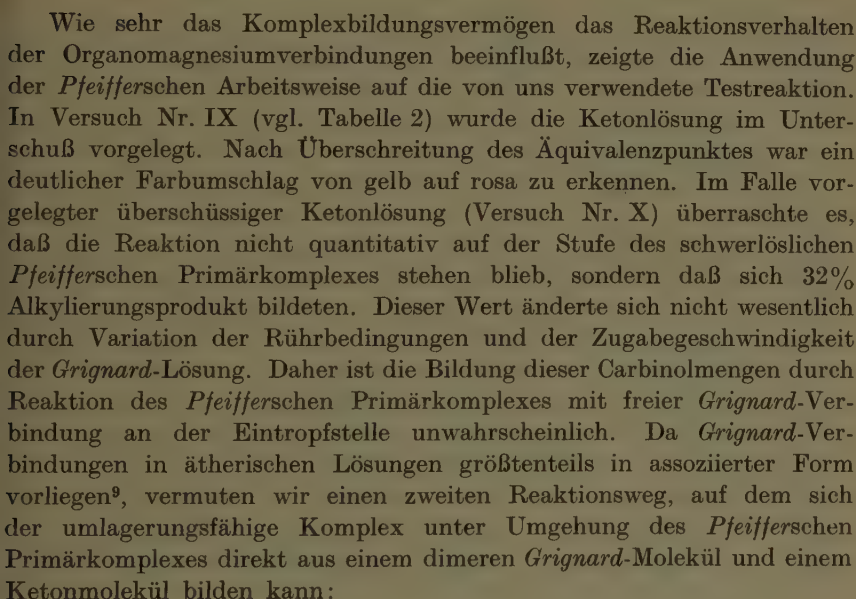
Die Wirkung der Pyridinbasen auf die Reaktionsbereitschaft der *Grignard*-Verbindungen gegenüber Carbonylverbindungen läßt sich zwanglos erklären, wenn man den Reaktionsmechanismus einer genaueren Betrachtung unterzieht. Die von *P. Pfeiffer*⁷ gemachte Feststellung, daß die Alkylierung durch Reaktion eines Primärkomplexes $R'R''CO \cdot RMgX$ mit einem zweiten Molekül *Grignard*-Verbindung erfolgt, wird von *C. G. Swain*⁸ durch die Annahme eines intermediären 6-Ringes ergänzt. In Weiterentwicklung dieser Anschauungen wenden wir für die kryptoionische Umlagerung die *Robinsonsche* Schreibweise an, wobei wir die nicht unmittelbar zur Reaktion gehörigen Beziehungen zwischen den Mg-Atomen und den Lösungsmittelmolekülen bewußt weglassen:

⁵ Ableitung siehe *H. König*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien, S. 44 (1954).

⁶ *H. C. Brown* und *M. D. Taylor*, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 1332 (1947).

⁷ *P. Pfeiffer* und *H. Blank*, *J. prakt. Chem.* **153**, 243 (1939).

⁸ *C. G. Swain* und *H. Boyles*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 870 (1951).



⁹ *J. Meisenheimer* und *W. Schlichenmaier*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 720 (1928).

Tabelle 2.

Die Ketonlösung wurde vorgelegt, die *Grignard*-Lösung zugegeben. Die Ausbeuten sind jeweils auf die im Überschuß eingesetzte Komponente bezogen.
Reaktionstemperatur 0° C.

Versuch Nr.	überschüssige Komponente	Lösungsmittel der <i>Grignard</i> -Lösung	% Ausbeute Ph ₂ COH
IX	PhMgBr	Äther	72
X	Ph ₂ CO	Äther	32
XI	PhMgBr	Chinolin + Äther	4,8
XII	Ph ₂ CO	Chinolin + Äther	0,0

Durch Vorlage überschüssiger Ketonlösung in den Versuchen Nr. X und XII wurde also der von *Pfeiffer* angegebene Reaktionsweg auf der Stufe des *Pfeifferschen* Primärkomplexes aufgehalten. In den Versuchen Nr. XI und XII lag die *Grignard*-Verbindung als Chinolinkomplex vor. Da die komplexe Bindung zwischen den Mg-Atomen und den Chinolinmolekülen sehr fest ist, kann angenommen werden, daß die *Grignard*-Verbindung hier monomer vorliegt. Das Fehlen assoziierter *Grignard*-Moleküle verhindert daher die Beschreitung des zweiten Reaktionsweges. Da die Reaktion zwischen dem *Pfeifferschen* Primärkomplex und einem zweiten *Grignard*-Molekül ebenfalls eine freie Koordinationsstelle an dessen Mg-Atom voraussetzt, wird die Beschreitung des ersten Reaktionsweges durch Chinolin sogar bei im Überschuß zum Keton eingesetzter *Grignard*-Verbindung beeinträchtigt, wofür Versuch Nr. XI sowie die in Tabelle 1 angeführten Versuche ein Beispiel geben.

Die Versuche IX bis XII wurden qualitativ mit *Michlers* Keton an Stelle von Benzophenon wiederholt. In den ersten drei Fällen konnte nach Art des *Gilman-Testes*¹⁰ Malachitgrün als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Bei der dem Versuch Nr. XII entsprechenden Reaktion wurde kein Malachitgrün gebildet. Bei dieser Arbeitsweise werden also beide möglichen Reaktionswege nicht beschritten.

Experimenteller Teil.

a) Durchführung der in Tabelle 1 angeführten Versuche. Es wurde mit je 25 Millimolen Benzophenon gearbeitet. In einem 100-ccm-Kolben mit Rührwerk, Rückflußkühler, Tropftrichter und Feuchtigkeitsabschluß wurde mit der Hälfte des in Tabelle 1 angegebenen Äthers die *Grignard*-Lösung auf die übliche Weise hergestellt und anschließend unter Kühlung das Amin mit dem restlichen Äther zugegeben. Bei einer Temp. von + 8° C wurde eine Lösung von 25 Millimolen Benzophenon in 5 ccm Benzol innerhalb von 2 Min. zutropfen gelassen und weitere 20 Min. gerührt. Dann wurde die

¹⁰ H. Gilman und F. Schulze, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2002 (1925).

Reaktionsmischung in eisgekühlte verd. Schwefelsäure gegossen, mit Benzol nachgespült und wasserdampfdestilliert. Um das gesamte nicht umgesetzte Benzophenon überzutreiben, mußten bis zu 1,5 l Wasser verdampft werden. Das Triphenylcarbinol blieb in Form von würfeligen Kristallen im Kolben.

b) *Versuche IX und XI*: 25 ccm einer ätherischen 2 n PhMgBr-Lösung wurden mit 250 Millimolen Äthyläther bzw. Chinolin versetzt, eisgekühlt und zu einer ebenfalls eisgekühlten Lösung von 25 Millimolen Benzophenon in 25 ccm Äthyläther innerhalb 1 Std. zutropfen gelassen. Aufarbeitung wie unter a.

c) *Versuche X und XII*: Durchführung wie oben, jedoch mit nur 12,5 ccm Grignard-Lösung und 125 Millimolen Äthyläther bzw. Chinolin sowie mit 30 Millimolen Benzophenon. Dauer des Zutropfens 30 Min.

**Neues Verfahren zur Herstellung von
blendenstreuungsfreien Röntgenkleinwinkelaufnahmen. II¹.**
(Verwendung in Verbindung mit dem Monochromator nach
Johansson-Guinier.)

Von
O. Kratky und A. Sekora.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität
Graz.

Mit 11 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. April 1954.)

In der I. Mitt.² ist ein Weg gezeigt worden, wie man bei Röntgenkleinwinkelaufnahmen durch zweckmäßige Anordnung die störende Kleinwinkelstreuung der Blendenkörper selbst vollkommen beseitigen kann. Die folgende Mitteilung beschreibt die Verwendung dieser Anordnung in Kombination mit dem Monochromator nach *Johansson-Guinier*.

I. Einleitung.

Über die Möglichkeiten, welche das Studium der Röntgenkleinwinkelstreuung für die Erforschung von Kolloidteilchen und Makromolekülen eröffnet, ist in letzter Zeit mehrmals zusammenfassend berichtet worden³. Leider waren der Anwendung der Methode bisher dadurch Grenzen gesetzt, daß stets eine unerwünschte störende Kleinwinkelstreuung auftrat, die von den den Röntgenstrahl begrenzenden Blenden herrührte.

¹ Die vorliegende Mitteilung sei Herrn Prof. Dr. L. Ebert zu seinem 60. Geburtstag in dankbarem Gedenken an manchen wertvollen Freundschaftsdienst herzlichst gewidmet.
O. Kratky.

² I. Mitteilung: O. Kratky, Z. Elektrochem. **58**, 49 (1954). Im folgenden als I. Mitt. bezeichnet.

³ R. Hosemann, Ergebn. exakt. Naturwiss. **24**, 142 (1951). — K. L. Yudowitch, Amer. Cryst. Assoc. Bibliography of Small Angle X-Ray Scattering Jan. 1952. — O. Kratky, Österr. Chem.-Ztg. **54**, 193 (1953).

Alle bisher bekannten Maßnahmen zur Bekämpfung dieser Schwierigkeit versagten, wenn eine diffuse Streuung bei Winkeln vermessen werden sollte, die Braggschen Abständen größer als $500 \text{ \AA}$ entsprachen und gleichzeitig das Objekt ein schlechtes Streuvermögen besaß, wie z. B. bei verdünnten Lösungen von Proteinen oder organischen Fadenmolekülen. Ein grundsätzlicher Fortschritt konnte nun durch die in der vorangegangenen I. Mitt. beschriebenen Strahlungsführung erzielt werden, bei welcher die schädliche Streustrahlung vollkommen wirkungslos gemacht wird. Bevor wir zum eigentlichen Gegenstand der vorliegenden Mitteilung übergehen, soll das Wesen der neuen Anordnung nochmal kurz besprochen werden. Bezüglich der näheren Details sei auf die I. Mitt. verwiesen. Abb. 1 gibt eine schematische Darstellung, in der alle Dimensionen in der vertikalen Richtung stark, das heißt um

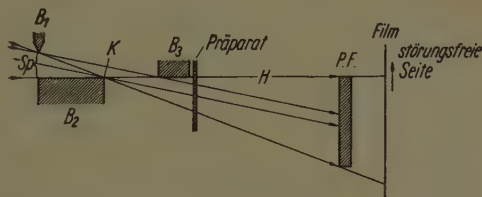


Abb. 1. Schema der neuen Anordnung (Zeichen-erklärung im Text).

einen Faktor in der Gegend von 100, vergrößert sind. Der von links kommende Röntgenstrahl wird durch die drei Blenden B_1 , B_2 und B_3 begrenzt, die wir uns normal zur Zeichenebene ausgedehnt denken müssen, so daß ein spaltförmiges Strahlenbündel ausgeblendet wird, dessen Breite ebenfalls normal zur Zeichenebene verläuft⁴. Man macht sich leicht klar, daß Streustrahlungen, an welchen Stellen der Blenden sie immer entstehen mögen, niemals in den Bereich oberhalb des „Hauptschnittes“ H gelangen. Wenn der Primärstrahlfänger $P.F.$ so eingestellt ist, daß er genau bis an den Hauptschnitt heranreicht, über diesen aber nicht herausragt, dann ist ein wesentliches Ziel der Kleinwinkelanordnung erreicht: man kann nämlich, unmittelbar von der Grenze des Primärstrahls ab, die vom Präparat herrührende Kleinwinkelstreuung ohne Störung durch Blendenstreuung vermessen.

Wenden wir uns nun der wichtigen Frage der zu verwendenden Strahlung zu, so ist zunächst festzuhalten, daß man für die Untersuchung einer diffusen Streuung unbedingt ein monochromatisches Röntgenbild braucht. Dieses kann man entweder direkt erhalten, indem man mit

⁴ Über die Anwendung von Strahlenbündeln bei Röntgenkleinwinkelaufnahmen, die durch einen langgestreckten Spalt (Schlitz) begrenzt sind, vgl. O. Kratky, A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. 48, 587 (1942). — O. E. A. Bolduan und R. S. Bear, J. Appl. Physics 20, 983 (1949). — R. Hosemann, Z. Physik 114, 133 (1939); Z. Elektrochem. 53, 331 (1949).

⁵ P. A. Ross, J. Amer. Chem. Soc. 16, 433 (1928). — E. O. Wollan, Physic. Rev. 43, 955 (1933). — K. Hoffmann, Physik. Z. 39, 695 (1938).

einer durch Kristallreflexion monochromatisierten Strahlung arbeitet, oder aber indirekt, indem man das *Rosssche* Filterdifferenzverfahren⁵ anwendet. Bei diesem werden zwei Aufnahmen mit polychromatischer Strahlung hergestellt, wobei man zweierlei Filter bei den beiden Aufnahmen benützt. Die Absorptionskante des einen Filters ist etwas kurzwelliger als die im Primärlicht enthaltene K_{α} -Linie, die Kante des anderen etwas langwelliger. Im Falle von Kupferstrahlung sind Kobalt- und Nickelfilter am geeignetsten. *Ross* hat nun gezeigt, daß das durch Subtraktion der beiden Diagramme (das heißt einfach der Schwärzungskurven) erhaltene Diagramm praktisch der Streuung der K_{α} -Linie allein entspricht, das heißt bei der Subtraktion heben sich die von der Bremsstrahlung herrührenden Streuanteile weg.

Dieses Filterdifferenzverfahren hat den Vorteil einer sehr hohen Lichtstärke. Für Kleinwinkelaufnahmen bestand aber die Schwierigkeit, daß die kurzwellige, relativ tief in das Blendenmaterial eindringende Bremsstrahlung besonders intensive schädliche Streueffekte erzeugt. Mit der eben beschriebenen Anordnung fällt aber diese Störung vollkommen weg, wie in der I. Mitt. gezeigt werden konnte, so daß der Verwendung des Filterdifferenzverfahrens kein grundsätzliches Hindernis mehr im Wege steht.

Nun läßt sich aber nicht leugnen, daß das Filterdifferenzverfahren dennoch gewisse Nachteile gegenüber der Verwendung der durch Kristallreflexion monochromatisierten Strahlung besitzt. Diese sind:

1. Man benötigt Filter, die in ihrer Dicke exakt aufeinander abgestimmt sind und zur Erzielung einer maximalen Intensität sehr dünn sein müssen. Bei Kupferstrahlung braucht man z. B. ein Nickelfilter von $6,84 \cdot 10^{-3}$ mm und ein Kobaltfilter von $7,60 \cdot 10^{-3}$ mm Dicke⁶. In den letzten Monaten durchgeführte Experimente zeigten nun, daß die Realisierung derartiger Filter, die ja außerdem über den ganzen Strahlungsquerschnitt sehr gleichmäßig sein müssen, keine einfache Aufgabe darstellt. (Darüber soll nächstens ausführlich berichtet werden.)

2. Die Aufnahmen mit den beiden Filtern sind unter streng vergleichbaren Bedingungen herzustellen. Die völlige Konstanz der Primärstrahlintensität (bei Zählrohraufnahmen) bzw. allenfalls die genaue Registrierung einer Intensitätszeitkurve (bei photographischen Aufnahmen) erfordert einen gewissen apparativen und experimentellen Aufwand.

3. Schließlich sind für jede Messung statt einer Aufnahme deren zwei herzustellen und auszuwerten.

4. Wie gut auch die Erfordernisse 1 und 2 gelöst sein mögen, sind die Einzelstreuarkurven durch den photographischen Prozeß bzw. die

⁶ O. Kratky, Naturwiss. 31, 325 (1943).

Zählrohrmessung unter allen Umständen mit experimentellen Fehlern behaftet, die nun durch den Subtraktionsprozeß relativ vergrößert werden.

Alle diese Schwierigkeiten wird man zweifellos in Kauf nehmen, das heißt in Kauf nehmen *müssen*, wenn die Belichtungszeiten bei Verwendung der üblichen Röntgenanlagen für monochromatische Aufnahmen 100 Stdn. und mehr betragen, bzw. wenn bei Zählrohrregistrierung die Zahl der Stöße zu klein wird. Beim Filterdifferenzverfahren betragen nach unseren bisherigen Erfahrungen die Belichtungszeiten für beide Aufnahmen zusammen nur etwa 20 bis 30% der Zeit, die man für eine monochromatische Aufnahme benötigt.

Sind aber die Belichtungszeiten nicht in gleichem Maß ein Engpaß für den Fortschritt — etwa wenn eine Röntgenhochleistungsanlage zur Verfügung steht oder die Präparate ein besseres Streuvermögen besitzen —, so wird man die oben angegebenen Schwierigkeiten gerne vermeiden.

Die Verwendung der neuen Anordnung bringt in der Behandlung ein und desselben Problems einen sehr großen Fortschritt gegenüber den früher bekannten Anordnungen, wo man, um zu einem bestimmten Winkel vorzudringen, den Primärstrahl auf einen Bruchteil dieses Winkels begrenzen mußte: denn der Primärstrahl war stets von einer toten, von schädlicher Streustrahlung erfüllten Zone umgeben, die ein Vielfaches der Primärstrahlbreite selbst ausmachte. Jetzt hingegen kann der Primärstrahl bis an den zu untersuchenden kleinsten Winkel heranreichen. Man kann also einen viel breiteren Primärstrahl verwenden und die Streuintensität ist daher viel höher. Das führt aber zum Ergebnis, daß man viel öfter als früher mit direkter Monochromatisierung zeitlich zum Ziel kommt⁷. Und für diesen Fall empfiehlt es sich, die neue Anordnung in Verbindung mit dem Monochromator von *Johansson-Guinier* zu verwenden, wie bereits in der I. Mitt. angedeutet wurde. Im folgenden sei über eine derartige, seit einem halben Jahr eingehend erprobte Anordnung berichtet.

II. Die neue Kamera in Verbindung mit dem Monochromator nach *Johansson-Guinier*.

Abb. 2 zeigt schematisch den Strahlengang der Anordnung. Der

⁷ Zeitliche Schwierigkeiten, das heißt Belichtungszeiten von weit über 100 Stdn. treten bei Aufnahmen mit reflektierter Strahlung nach bisherigen Erfahrungen und bei Verwendung der neuen Anordnung bei Lösungen von organischen Substanzen auf, deren Konzentration wenige Prozent beträgt. Ist die Konzentration 10% und darüber, so braucht man trotz einer bis etwa 2000 Å gehenden Vermessung kaum längere Zeiten als 100 Stdn. Bruchteile dieser Zeit sind notwendig bei hochprozentigen Gelen, und größenordnungs-mäßig kürzere Zeiten bei anorganischen Systemen mittlerer Absorption.

Monochromator M nach *Johansson-Guinier*⁸ besteht aus einem gebogenen, in bestimmter Weise zylindrisch ausgeschliffenen Kristall. Auf diesen fällt ein vom Fokus des Röntgenrohres kommendes, divergentes Strahlen-

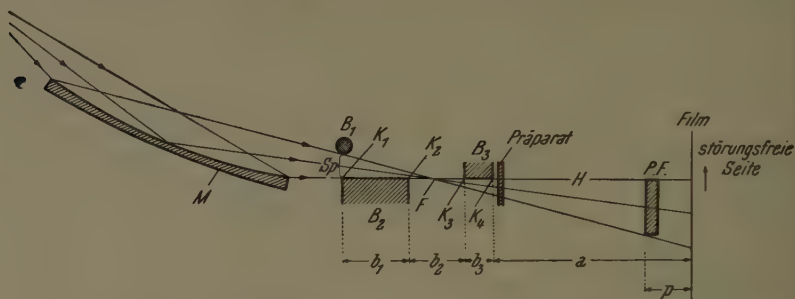


Abb. 2. Schema der neuen Anordnung in Kombination mit dem Monochromator nach *Johansson-Guinier*. Beispiel für die Maße (in mm) bei Auflösung bis 1500 Å: $b_1 = 70$; $b_2 = 70$; $b_3 = 20$, $a = 150$; $p = 25$; $Sp = 0,11$.

bündel. Durch *Braggsche* Reflexion entsteht ein konvergentes Bündel, das in F seinen Brennpunkt hat. Da die Zylinderfläche des Kristalls auf der Zeichenebene senkrecht steht und ein in der gleichen Richtung

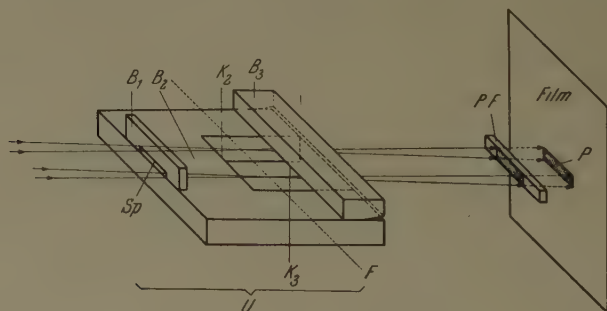


Abb. 3. Schema der U-Kamera.

ziemlich ausgedehntes Bündel verwendet wird, erfolgt die Wiedervereinigung eigentlich in einer Brennlinie und F ist nur ihr Schnitt mit der Zeichenebene. Aus dem konvergenten Strahlenbündel wird durch Sp , dem Eintrittsspalt in die Kamera, ein Teil ausgegrenzt. Es ist am zweckmäßigsten, die Justierung dabei so vorzunehmen, daß die Fokuslinie F des Bündels im Hauptschnitt H und etwa in der Mitte zwischen den inneren Begrenzungsflächen von B_2 und B_3 zu liegen kommt. Im weiteren Verlaufe passiert das nun wieder divergierende Bündel das Präparat und

⁸ A. Guinier, C. r. acad. sci., Paris **223**, 31 (1946). — T. Johansson, Z. Physik **82**, 587 (1933).

trifft auf den Primärstrahlfänger. Die gegenseitige Anordnung der Blenden B_1 , B_2 und B_3 , des Präparats, des Primärstrahlfängers $P.F.$ und des Films F unterscheidet sich in keinem Punkt von der für polychromatische Aufnahmen verwendeten Anordnung, wie sie in Abb. 1 schematisiert ist. Bei den bisherigen Versuchen sind wir von der in Abb. 4 der I. Mitt. beschriebenen „Rahmenkamera“ insofern abgegangen, als der Primärstrahlfänger getrennt aufgestellt wurde⁹. Die Rahmenkamera



Abb. 4. Photo der gesamten Anordnung.

geht durch diese Abtrennung des Primärstrahlfängers in die in der I. Mitt. ebenfalls schon erwähnte U-Kamera über, die nun in Abb. 3 schematisch in Schrägansicht dargestellt ist.

Eine Photographie der gesamten Anordnung gibt Abb. 4. Die Bezeichnungen haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 1, 2 und 3. Die im eigentlichen Kamerakörper U sitzenden beiden Schrauben S_1 und S_2 dienen zur Befestigung einer kleinen Vorrichtung, durch welche die Blende B_1 gehalten wird. Da die Streuung dieser Blende ohnehin abgefangen wird, spielt ihre Ausbildung keine besondere Rolle. Wir haben einen Zylinder aus hochglanzpoliertem Stahl verwendet, dessen Abstand

⁹ Auf Grund der gesammelten Erfahrungen wird es möglich sein, nächstens wieder zu einer verbesserten „Rahmenkamera“ überzugehen, die bei höchster Auflösung jede Justierungsarbeit entbehrlich macht.

von der Unterlage durch Abstandsbleche definiert wird. Das Messingplättchen P , das an seiner Unterseite eine halbzyllindrische Rinne zur Aufnahme des Stahlzylinders trägt, wird durch die beiden Schrauben

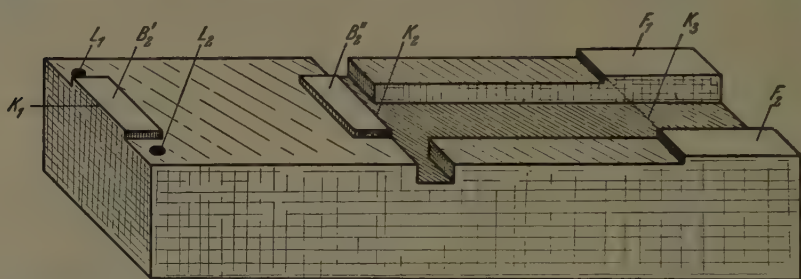


Abb. 5. Maßstabrichtige Zeichnung des verwendeten Kamerakörpers, entsprechend den bei Abb. 2 angegebenen Maßen.

nach unten gedrückt und preßt dadurch den Stahlzylinder gegen die Abstandsbleche. Gegen die Anbringung eines Präzisionsspalt (z. B. nach Art des Zeißschen Spektrographenspalt) ist nichts einzuwenden.

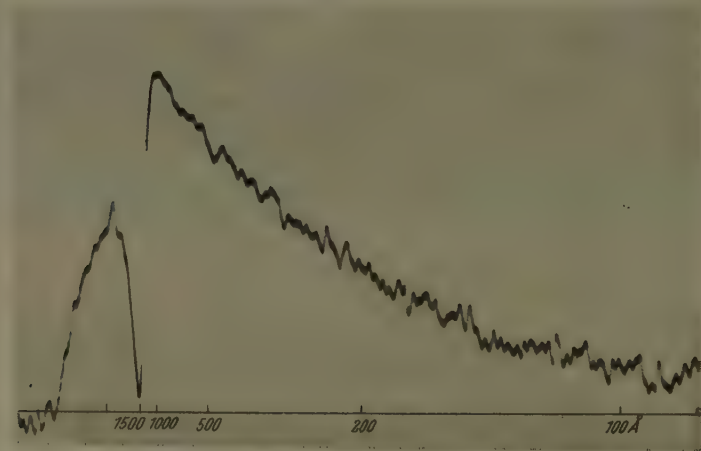


Abb. 6a. 22%iges koaguliertes Seidengel. Präparatabstand 142 mm, Übersetzungsverhältnis in der Reproduktion 1:2, Belichtungszeit 8,1 Stdn.

Es scheint uns aber erwähnenswert, daß die erforderliche hohe Präzision auch schon mit einfachen Mitteln erzielt werden kann.

Der eigentliche Kamerakörper ist aus Stahl. Er ist in Abb. 5 maßstabgerecht dargestellt. Nach den Ausführungen in der I. Mitt. ist es wesentlich, daß das Niveau der Blende B_2 (die hier aus zwei Teilen B_2' und

B_2'' besteht) bei der Kante K mit der Tangentialebene an die untere Fläche von B_3 zusammenfällt. Nun liegt B_3 auf den geschliffenen Flächen F_1 und F_2 auf, so daß also B_2 , F_1 und F_2 in einem Niveau liegen

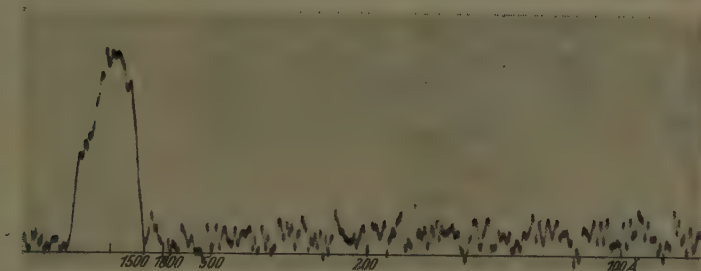


Abb. 6b. Blindaufnahme zu Abb. 6a. Gleiche Arbeitsbedingungen.

müssen. Um höchste Präzision zu erreichen, ist es notwendig, daß dieses Zusammenfallen der Flächen tatsächlich sehr exakt erfolgt. Natürlich könnte die gesamte Oberfläche von U eine zusammenhängende, ebene Fläche bilden. Daß nur die kleinen Zonen B_2' , B_2'' , F_1 und F_2 auf gleiches Niveau geschliffen wurden, geschah nur aus Gründen der Kostenverminderung. Wie die Abb. 4 und 5 erkennen lassen, ist der Ausschnitt im U-förmigen Körper nicht durch die ganze Stärke des Materials geführt, sondern gegenüber den Niveaulächen nur um einige Millimeter vertieft.

Die Bezeichnung der Kanten K_1 , K_2 , K_3 und K_4 auf den Abbildungen hat den Sinn, jedes Mißverständnis in der Zuordnung der Bilder zueinander auszuschließen.

Die Grenze der erzielbaren Präzision hängt von der zweckmäßigen Gestaltung des Blockes B_3 ab (vgl. Abb. 3). Nach bisherigen Erfahrungen ist es am günstigsten, an der Unterseite von B_3 gegen die hintere Kante K_4 zu eine geringfügige Abschrägung anzubringen, wie das schematisch in Abb. 3 angedeutet ist. Die Abschrägung wird von Hand aus durch

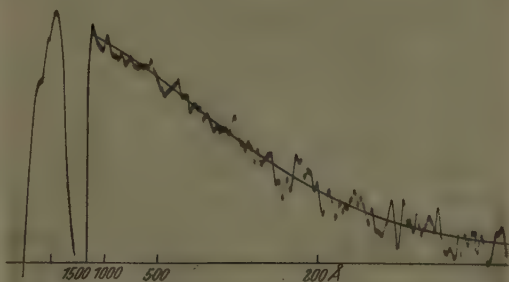


Abb. 7. 10,34%ige klare Seidenlösung, Präparatabstand 148,5 mm, Übersetzungsverhältnis in der Reproduktion 1:2, Belichtungszeit 86 Std.

Schleifen mit einem Ölstein erzeugt. Bei der beschriebenen Anordnung schließt der vermeßbare Teil des Films unmittelbar an den Primärstrahl an, so daß bei entsprechend feiner Ausblendung *Braggsche* Abstände von mehreren tausend Å vermessen werden können. Tatsächlich sind wir aus Intensitätsgründen bisher über 2000 Å nicht hinausgegangen.

Bei Justierung der Kamera ist wesentlich, daß die Bewegungsmechanismen, wie das Abb. 4 erkennen läßt, an den beiden Enden des U-Körpers angebracht sind. Das Ende bei B_2 wird zunächst durch

Höhenverstellung so justiert, daß der Strahl in B_2 eintritt, und dann wird das andere Ende bei B_3 auf maximale Intensität des austretenden divergierenden Strahles eingestellt.

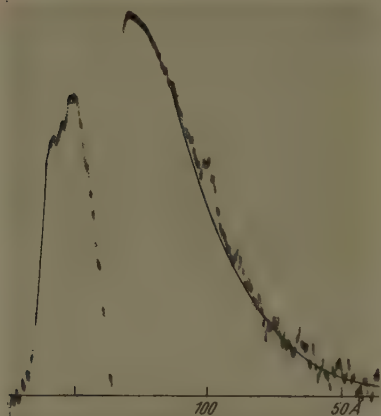


Abb. 8. Konguliertes, länger gelagertes Seidengel. Präparatabstand 147,5 mm. Übersetzungsverhältnis in der Reproduktion 1:2, Belichtungszeit 13,7 Stdn. Die Primärstrahlänge war auf 1 mm eingeschränkt, also nur geringfügige Spaltverschmierung.

III. Beschreibung einiger Versuche.

Im folgenden sollen einige mit der beschriebenen Anordnung durchgeführte Versuche wiedergegeben werden. Die Aufnahmen entstammen Untersuchungen, über die zum Teil gemeinsam mit A. Sekora, G. Porod und E. Schauenstein¹⁰ schon kurz berichtet wurde, und zum Teil in nächster Zeit ausführlicher zu berichten ist. Die hier wiedergegebenen Photometerkurven seien zur Illustration einiger verschiedener Anwen-

dungen des Verfahrens verwendet, ohne Vornahme einer vollständigen Auswertung. Die Photometerkurve Abb. 6a ist von der Aufnahme eines 22%igen Gels von Seidenfibroin erhalten worden, das nach Coleman und Howitt¹¹ unter „Renaturierung“ gelöst wurde und durch Stehenlassen Gelatinierung erfahren hat. Das Gel befand sich in einer Küvette¹². Der Eintrittsspalt Sp zwischen B_1 und B_2 war 0,11 mm breit, der Abstand Präparat-Film betrug 142 mm, die Belichtungszeit 8,1 Stdn. Der Primärstrahl wurde schon 25 mm vor dem Film abgefangen, um die Luftstreuung

¹⁰ O. Kratky, G. Porod, E. Schauenstein und A. Sekora, Mh. Chem. 85, 461 (1954).

¹¹ D. Coleman und F. O. Howitt, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 190, 145 (1946).

¹² Beschrieben bei L. Kahovec und E. Treiber, Z. Elektrochem. 55, 437 (1951).

zu unterdrücken. Demgemäß zeigt die Aufnahme ein Halbschatten-gebiet, daran kenntlich, daß die Streuung erst bei einem Winkel, entsprechend dem *Braggschen* Werte von $1000 \text{ \AA}$, ihre volle Intensität erreicht, während die Primärstrahlgrenze bei $1500 \text{ \AA}$ liegt. Die Blindaufnahme Abb. 6b, hergestellt mit der gleichen, jetzt aber mit reinem Wasser gefüllten Küvette, läßt die völlige Freiheit von Störestreuungen aller Art erkennen. Der klare Untergrund beginnt bei $1500 \text{ \AA}$. Die Verwendung einer Vakuumkamera — die im Bau ist — wird bei gleichen

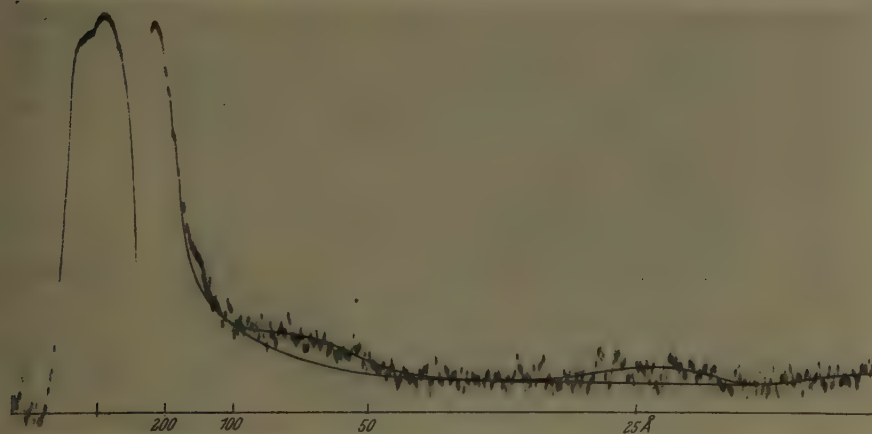


Abb. 9. Getrocknetes, koagulierte Seidengel, Präparatabstand $147,5 \text{ mm}$, Übersetzungsverhältnis in der Reproduktion $1:2$, Belichtungszeit $24,5 \text{ Stdn.}$

Aufnahmebedingungen die Vermessung bis zu diesem Winkel ermöglichen. Die besonders einfache Beschaffenheit der Kamera erleichtert den Einbau in ein Vakuumgehäuse außerordentlich.

Die Streuung zeigt einen Anstieg bis zu den kleinsten vermessenen Winkeln, woraus auf sehr große Teilchen geschlossen werden kann.

Bei der noch feineren Ausblendung in Abb. 7, die von einer noch klaren $10,34\%$ igen Seidenlösung stammt, betrug die Belichtungszeit 86 Stdn. Das Streuvermögen ist also sehr viel geringer als bei der bereits geliierten Lösung von Abb. 6.

Abb. 8 zeigt das gleiche 22% ige Seidengel, von dem Abb. 6 stammt, nach längerer Aufbewahrung. Es ist ein zwar schwaches, jedoch *sehr scharfes Maximum* bei etwa $100 \text{ \AA}$ feststellbar, welches auf eine *sehr hohe Regelmäßigkeit in der Geometrie des Gels* hinweist, was wieder nur durch Annahme von Teilchen sehr einheitlicher Größe zu erklären ist. Die Auflösung bei dieser Aufnahme war weniger groß, wie aus der Skala auf der Abszisse zu ersehen ist. Die Breite des Eintrittsspaltes ist

0,28 mm, die Länge wurde, um das Maximum nicht zu verwischen, auf 1 mm begrenzt. Die Belichtungszeit betrug 13,7 Stdn.

Beim Trocknen wandert die Interferenz und ändert sich das Bild, wie bereits in einer vorangegangenen Mitteilung beschrieben wurde¹⁰. Eine entsprechende Aufnahme zeigt Abb. 9. Neben der stärksten Interferenz bei etwa 70 Å beobachten wir hier noch eine zweite ziemlich scharfe bei 140 Å und eine dritte unscharfe bei etwa 24 Å. Es zeichnen sich hier offenbar bemerkenswerte Regelmäßigkeiten ab.

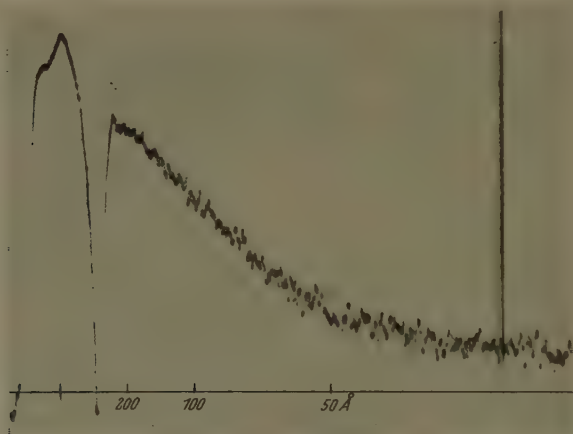


Abb. 10. 16%ige Lösung von γ -Globulin, Präparatabstand 149,5 mm, Übersetzungsverhältnis in der Reproduktion 1:2, Belichtungszeit 7,5 Stdn.

Abb. 10 stammt von einer 6%igen Lösung von γ -Globulin, bei welcher die absolute Streuintensität im mittleren Streubereich gemessen werden sollte. Durch Wahl eines weiten Eintrittsspalt und Verwendung einer kürzeren Kamera, als sie Abb. 4 zeigt, ist die Belichtungszeit, im Hinblick auf das schlechte Streuvermögen von Lösungen globularer Eiweißstoffe, verhältnismäßig kurz: 7,5 Stdn. Die Auflösung reicht aber aus, um die zur Dickenbestimmung der stäbchenförmigen Moleküle erforderlichen Intensitäten im Bereiche von 50 bis 200 Å zu messen.

Abb. 11 zeigt die Photometerkurve des Diagramms eines frisch gefällten Cellulosefadens (*Hermans-Faden*) bei mittlerer Auflösung. Eintrittsspalt Sp 0,28 mm, Belichtungszeit 2,2 Stdn. Der Anstieg ist viel weniger steil als bei sogenannten luftgequollenen Fäden, wo sich im gleichen Winkelintervall der Schwärzungsanstieg über Größenordnungen erstreckt¹³. Daraus ist qualitativ zu schließen, daß in der Anordnung

¹³ Vgl. G. Janeschitz-Kriegl, O. Kratky und G. Porod, Z. Elektrochem. 56, 146 (1952).

der in ihrer Dicke nicht sehr stark streuenden lamellenförmigen Mizellen eine gewisse Regelmäßigkeit herrscht.

Die Aufnahmen zeigen insgesamt, daß die Röntgenkleinwinkeluntersuchung der makromolekularen Lösungen und der organischen Kolloide mit der neuen Anordnung ohne Schwierigkeiten erfolgreich durchgeführt werden kann. Trotz der Verwendung einer gewöhnlichen Röntgenanlage (Fabrikat der Philips-Export-Corporation) und rein monochromatischer Strahlung können in durchaus tragbaren Belichtungszeiten gut durch-exponierte Diagramme bei einer Vermeßbarkeit bis zu genügend kleinen Winkeln erhalten werden.

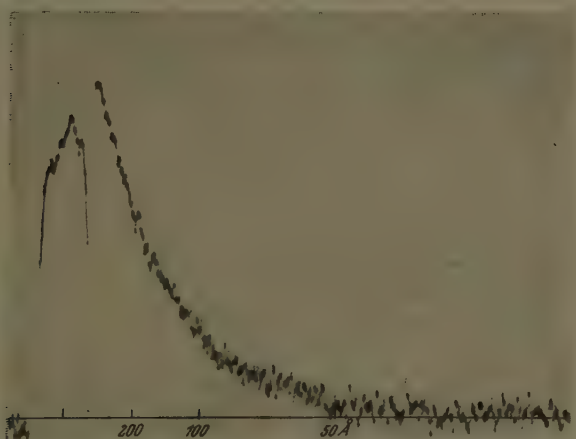


Abb. 11. Frischgefällter, gequollener Cellulosefaden vom Quellungsgrad 7. Präparatabstand 148 mm, Übersetzungsverhältnis in der Reproduktion 1:2, Belichtungszeit 2,2 Stdn.

Bei einer exakten Auswertung des allerinnersten Teiles der Streukurve stören noch zwei Umstände:

1. Das Auftreten eines Halbschattengebildes, das aber, wie oben erwähnt, sofort in Wegfall kommen wird, sobald eine Vakuumkamera zur Verfügung steht;

2. die geometrisch nicht genügend gut definierte Schwärzungsverteilung innerhalb des Primärstrahles, die von Unvollkommenheiten des Monochromatorkristalls herrührt. Diesem Einfluß ist durch eine exakte rechnerische „Entschmierung“¹⁴ der Kurve beizukommen, doch erfordert dies viel Mühe. Es sind Versuche im Gange, die eine experimentelle Beseitigung dieser Ungleichmäßigkeit erhoffen lassen. Bei einem Vergleich mit dem Filterdifferenzverfahren muß immerhin zu dessen Gunsten

¹⁴ Vgl. O. Kratky, G. Porod und L. Kahovec, Z. Elektrochem. **55**, 53 (1950).

angeführt werden, daß dort die gleiche Schwierigkeit nicht auftritt und tatsächlich die Primärstrahlen einen sehr ausgeglichenen Schwärzungsverlauf zeigen (vgl. I. Mitt., Abb. 5 und 6).

Es sei auch an dieser Stelle der *Rockefeller-Foundation* für die Bereitstellung von Geräten für die Mechanikerwerkstätte, deren Besitz für die Durchführung der vorliegenden Untersuchungen sehr wesentlich war, der besondere Dank ausgesprochen.

Herr *Sembach* hat uns bei der Herstellung der Photometerkurven bestens unterstützt und dem Institutsmechaniker Herrn *Harzl* verdanken wir bei der Planung der von ihm gebauten Kamera manch nützlichen Ratschlag. Die Firma *Herzstark* (Wien) hat durch ausgezeichnete Durchführung der Schleifarbeiten wesentlich zum Erfolg dieser Entwicklung beigetragen. Allen Genannten sei herzlich gedankt.

Gasumlaufpumpe für Laboratorien*.

Von

F. Pass und A. Schram¹.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. April 1954.)

Es wird über eine vereinfachte Apparatur für die Zirkulationsabsorption von Gasen und deren wesentlichsten Bestandteil, eine neue Laboratoriumsumlaufpumpe aus Glas, berichtet.

Für eine Reihe von Arbeiten über die Sauerstoffaufnahme von organischen Verbindungen und Gemischen war es notwendig, eine Zirkulationsapparatur zu verwenden. Wir konnten leider keine der in der Literatur^{2, 3} für ähnliche Zwecke bereits vorgeschlagenen Apparaturen benützen, da der Kostenaufwand zu hoch gewesen wäre. Um dennoch zum Ziele zu kommen, wählten wir eine Anordnung ähnlich jener von *Dornte*³, wobei wir auf eine automatische Registrierung verzichteten.

Der wesentlichste, apparative Bestandteil einer solchen Zirkulationsapparatur ist eine Umlaufpumpe, welche gasdicht sein muß, um den Verlauf der Gasaufnahme messend verfolgen zu können. Erschwerend in unserem Falle war, daß wir Dichtungen in Berührung mit dem zirkulierenden Gas vermeiden mußten. In der uns zugänglichen Literatur war keine befriedigende Lösung zu finden und wir mußten uns daher

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Derzeitige Adresse: Deutsche Erdöl A. G., Hamburg, Zentrallaboratorium.

² M. R. Fenske, C. E. Stevenson, R. A. Rusk, N. D. Lawson, M. R. Cannon und E. F. Koch, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **13**, 51 (1941). — R. G. Larsen, R. E. Thorpe und F. A. Armfield, Ind. Eng. Chem. **34**, 183 (1942). — C. Kröger und A. Kaller, Öl und Kohle **39**, 669 (1943). — G. H. von Fuchs und H. Diamond, Ind. Eng. Chem. **34**, 927 (1942).

³ R. W. Dornte, Ind. Eng. Chem. **28**, 26 (1936).

eine Pumpe nach eigenem Entwurf anfertigen. Diese ist bei Reaktionen, in denen die Gasaufnahme messend verfolgt werden soll, universell anwendbar und wir möchten sie in dieser Art empfehlen.

In Abb. 1 ist die Umlaufpumpe abgebildet, welche als Verdrängungspumpe angesehen werden kann. Ihre Größe ist dem erwünschten Hubraum, damit auch der Fördermenge Gas je Zeiteinheit anzupassen. In einem U-förmig gebogenen, starkwandigen Gefäß, welches zur Hälfte mit Flüssigkeit, am vorteilhaftesten Quecksilber, gefüllt ist, wird durch

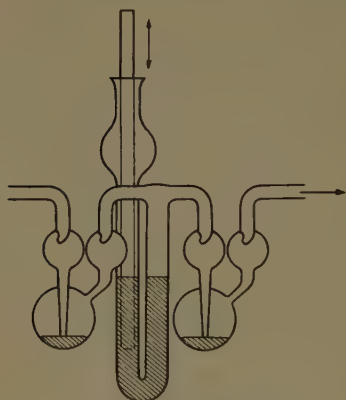


Abb. 1. Gasumlaufpumpe.

einen kleinen Motor über ein Getriebe und eine Exzentrerscheibe ein Tauchkörper periodisch eingetaucht. Durch Kommunikation wird in dem zweiten Schenkel des U-Rohres eine Pumpwirkung erreicht und die beiden angeschmolzenen, wie Blasenähler geformten Gefäße bewirken als Ventile eine Gasförderung in einer Richtung. Tropfenfänger und Überlaufgefäß verhindern ein Verspritzen und Überlaufen des Quecksilbers. Durch einen Feinregulierhahn kann aus den einzelnen Pumpenstößen ein kontinuierlicher Gasstrom erhalten werden. Hubraum und Anzahl der Pumpenstöße bestimmen die zirkulierende Gasmenge in der Zeit-

einheit. Diese ist daher in ziemlich weiten Grenzen den Anforderungen anzupassen, auch geringer Gegendruck kann mit der Pumpe überwunden werden. Die abgebildete Ausführung der Pumpe und die Größenverhältnisse der Teile hat sich in monatelangem Betrieb am besten bewährt.

Die Vorteile der Pumpe liegen in der absoluten Gasdichtheit, was besonders für Messungen vorteilhaft ist und in ihrem störungsfreien Betrieb. Es sind keine Dichtungen erforderlich, das Quecksilber wirkt gleichzeitig als Dichtung und Kolben, die Gasdichtheit ist gegeben, wenn sich das zirkulierende Gas in der Flüssigkeit nicht löst.

Die Zirkulationsapparatur ist in Abb. 2 schematisch vereinfacht dargestellt. Sie besteht aus der Pumpe, der ein Absorptionsgefäß nachgeschaltet ist, um Quecksilberdämpfe aufzufangen. Ein Glashahn mit Schlitz erlaubt die Feinregulierung und damit einen kontinuierlichen Gasstrom. Der Gasstrom gelangt in das Reaktionsgefäß, welches meistens in einem Thermostaten untergebracht sein wird. Gerade diese Anordnung mit unbewegtem Reaktionsgefäß erlaubt die Anwendung verschiedenster Bedingungen bei geringem Raumbedarf. Anschließend sind in unserem Falle, den entstehenden Reaktionsprodukten angepaßt, ein Kühler und Absorptionsgefäße mit verschiedener Füllung oder ein Absorptionsrohr

mit Schichtfüllung angeordnet. Über ein T-Stück wird der Kreislauf mit der Gasbürette verbunden. Ein Einlaßhahn erlaubt die Spülung der Gesamtapparatur.

Zuletzt sollen noch einige Hinweise für die praktische Aufstellung der Apparatur gegeben werden. Auf eine starke Basisplatte aus Holz werden in den Ecken Rundstäbe aus Metall senkrecht zur Platte montiert, die in etwa 15 bis 60 cm Höhe durch ebensolche Stäbe verbunden werden. Motor,

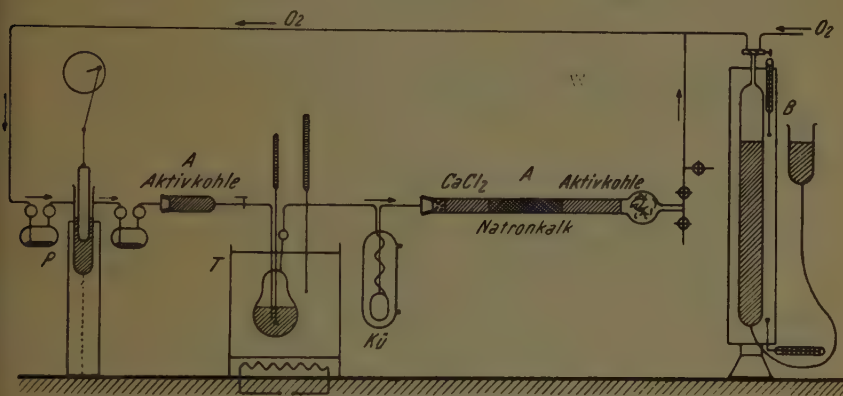


Abb. 2. Zirkulationsapparatur zur Bestimmung der Sauerstoffabsorption.

- | | |
|-------------------------|--|
| <i>T</i> ... Thermostat | <i>P</i> ... Gasumlaufpumpe |
| <i>K</i> .. Kolben | <i>B</i> .. Gasbürette |
| <i>Kü</i> .. Kühler | <i>B</i> ... Absorptionsrohr,
gefüllt mit Calciumchlorid, Natronkalk und Aktivkohle |

Getriebe und Thermostat werden auf die Basisplatte gestellt, die Gasbürette an einem Eckstab befestigt. Triebsscheibe, Achse und Exzenter mit Tauchkörper werden an den oberen Verbindungsstäben befestigt. Die Pumpe ist infolge der Füllung und wegen der auf sie wirkenden, mechanischen Bewegung mit Klammern schwer zu fixieren. Es hat sich bewährt, sie in einen längs durchschnittenen, massiven Holzblock mit Paraffin einzubetten. Alle übrigen Glasteile der Apparatur, vor allem die Verbindungsleitungen, wurden mit weichem Aluminiumband an den oberen Verbindungsstäben hängend befestigt. Diese Art der Anbringung vermeidet manchen Bruch.

Die Absorptionsapparatur und im besonderen die beschriebene Umlaufpumpe sind mit niedrigsten Kosten und mit eigenen Mitteln in jedem Laboratorium aufzustellen. Sie sind in ihrer Anwendung nicht auf Arbeiten ähnlich unseren beschränkt, sondern allgemein für viele kinetische Arbeiten bei Gasreaktionen unter verschiedensten Bedingungen brauchbar. Neben Sauerstoff können Wasserstoff, Kohlenmonoxyd oder andere Inertgase zirkuliert werden, mit geeigneten Sperrflüssigkeiten selbst korrosive Gase.

Die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von Anthracenperoxyd*.

Von

J. W. Breitenbach und A. Kastell.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 22. April 1954.)

Es wird die Geschwindigkeit der Styrolpolymerisation bei Anregung durch Anthracenperoxyd gemessen. Der quantitative Zusammenhang zwischen Polymerisationsgeschwindigkeit und Peroxydkonzentration ermöglicht es, Anthracenperoxydkonzentrationen in Styrol zu bestimmen.

Auf diesem Wege gelingt es, den Peroxydgehalt von teilweise zersetztem Anthracenperoxyd und so die Geschwindigkeit der Zersetzung von Anthracenperoxyd in Benzollösung zu messen. Auch über seine Beständigkeit in Styrol, Äthylacetat, Dioxan und Pyridin sowie im reinen festen Zustand werden Angaben gemacht.

Der Angriff des gasförmigen Sauerstoffes an organischen Verbindungen bei normaler Temperatur, die sogenannte Autoxydation, ist eine seit langem untersuchte, wichtige Reaktion. Es ist bekannt, daß dabei in vielen Fällen primär Stoffe mit $-\text{O}-\text{O}-$ Bindungen, also Peroxyde, entstehen; ebenso weiß man heute mit Sicherheit, daß die $-\text{O}-\text{O}-$ Bindung, im allgemeinen mit einer Aktivierungsenergie von etwa 30 kcal/Mol, in reaktionsfähige freie Radikale zerfällt. Diese können einerseits Reaktionsfolgen einleiten, die zur Bindung neuer O_2 -Molekel und damit zur Peroxydbildung (Autoxydationskettenreaktion) und andererseits solche, die zu einer zusätzlichen Peroxydzersetzung führen. Im ganzen ergibt sich ein sehr komplexes Reaktionsspiel, in dem die Zerfallsgeschwindigkeit der $-\text{O}-\text{O}-$ Bindung von zentraler Bedeutung

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert mit herzlichem Glückwunsch zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

ist. Von gleicher Bedeutung ist diese Größe auch bei der Verwendung der Peroxyde zum Start anderer Radikalkettenreaktionen, besonders der Polymerisationsreaktion. Wenn wir uns hier mit der Zerfallsgeschwindigkeit der —O—O— -Bindung im Anthracenperoxyd (APO) beschäftigen, so hat das noch den besonderen Grund, daß bei diesem als erstes Zerfallsprodukt ein Diradikal, also eine Substanz mit zwei ungepaarten Elektronen in einer Molekel, entstehen sollte. Das Verhalten solcher Radikale beim Start von Polymerisationsreaktionen kann möglicherweise von dem der Monoradikale abweichen¹.

Das Auftreten von Radikalen beim Zerfall des Anthracenperoxyds wurde von uns schon durch die Anregung der Polymerisation des Styrols mit Anthracenperoxyd nachgewiesen².

Die quantitative Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit des Anthracenperoxyds setzt die Möglichkeit der quantitativen Konzentrationsbestimmung voraus. Die übliche maÑanalytische Bestimmung stößt auf Schwierigkeiten, da die Jodabscheidung durch Anthracenperoxyd eine komplexe Reaktion ist³. Wir zogen daher die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols von der Anthracenperoxydkonzentration zur Konzentrationsermittlung heran. Wenn also etwa die Zersetzungsgeschwindigkeit in Benzol bestimmt werden sollte, mußte, nachdem die benzolische Anthracenperoxydlösung durch die gewünschte Zeit auf der Zersetzungstemperatur gehalten worden war, von einer bestimmten Menge der Lösung das Benzol vorsichtig abgedampft, der Rückstand in Styrol gelöst und bei einer bestimmten Temperatur die Polymerisation durchgeführt werden. Die Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist Kenntnis der Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Peroxydkonzentration. Eine einfache Auswertung ist außerdem nur dann möglich, wenn die Zersetzungsprodukte des Peroxyds keinen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit haben; jedenfalls muß aber auch dieser Einfluß quantitativ bekannt sein. Damit ist auch das Programm der vorliegenden Untersuchung gegeben: 1. Untersuchung der Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Anthracenperoxyd und des Einflusses der Zersetzungsprodukte des Anthracenperoxyds auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. 2. Zerfallsgeschwindigkeit des Anthracenperoxyds.

Das Anthracenperoxyd wurde nach *Dufraisse* und Mitarbeitern³ und *Bender* und *Faber*⁴ durch photochemische Autoxydation des Anthracens in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt. Es wurde eine 0,5%ige Lösung von Anthracen unter Durchleiten von Sauerstoff unter Rückfluß in einem

¹ J. W. Breitenbach und H. Karlinger, Mh. Chem. **82**, 95 (1951).

² J. W. Breitenbach und A. Kastell, Mh. Chem. **84**, 645 (1953).

³ Ch. Dufraisse und M. Gérard, Bull. soc. chim. France **4**, 2052 (1937).

⁴ P. Bender und J. Faber, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1450 (1952).

Quarzkolben mit einer Quecksilberhöchstdrucklampe (Osram HBO 200) durch 1 Std. bestrahlt. Aus der auf -20 bis -30° gekühlten Lösung kristallisierte das Anthracenperoxyd in feinen Nadeln aus. Die Bestrahlung der Lösung wurde, nach Abtrennung des gebildeten APO, 6mal wiederholt und dann eine Gesamtausbeute von 30 bis 40% der Theorie erreicht. Reinigung durch Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff mit Tierkohle. Das so dargestellte Peroxyd erwies sich unter dem Mikroskop als einheitlich und gab bei den kinetischen Versuchen gut reproduzierbare Ergebnisse. Es kann daher als rein betrachtet werden. Es ist auch in festem Zustande, bei Raumtemp. und Luft und Lichtausschluß nicht unverändert haltbar, sondern verfärbt sich mit der Zeit bräunlichgelb. Es wurde daher immer nur in kleineren Mengen für die jeweilige Versuchsreihe dargestellt.

Die kinetischen Versuche wurden alle unter weitgehendem Sauerstoffausschluß, durch Einschmelzen der Proben im Hochvakuum ausgeführt.

Styrolpolymerisation.

Zunächst mußte festgestellt werden, ob die mit Anthracenperoxyd entstandenen Polystyrole durch Methanol quantitativ fällbar sind. Nach Zimm und Bragg⁵ mußte man immerhin in Betracht ziehen, daß ein größerer Anteil kurzkettiger, löslicher Produkte entstehen könnte.

Es wurde Styrol mit einem Zusatz von $2,66 \cdot 10^{-3}$ Molen APO/Mol Styrol durch 2 Stdn. bei 70° gehalten. In einem Teil der Probe wurde das unveränderte Monomere vorsichtig abgedampft und der Rückstand gewogen, in einem anderen Teile das Polymere mit Methanol ausgefällt, getrocknet und gewogen. Aus dem Rückstand beim Eindampfen ergab sich in zwei Bestimmungen 8,91 und 9,09% gebildetes Polystyrol, fällbar waren 8,86%. Innerhalb der Versuchsgenauigkeit ist damit die quantitative Fällbarkeit des Polymeren erwiesen, es besteht kein Hinweis auf die Bildung eines besonders kurzkettigen Anteiles in größerem Ausmaß.

In Tabelle 1 und 2 sind die Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit verschiedener Peroxydkonzentration bei 50 und 70° zusammengestellt.

Die gesetzmäßige Abhängigkeit der Polymerisation des Styrols von der APO-Konzentration kommt in Tabelle 1 klar zum Ausdruck. Auffällig ist die rasche Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit mit fortschreitender Reaktionsdauer, die aus dem Versuch mit $1 \cdot 10^{-4}$ APO bei 70° ersichtlich ist. Während in den ersten beiden Stunden 1,07% Styrol/Std. umgesetzt werden, ist der Umsatz zwischen der 20. und 50. Stunde im Mittel nur mehr 0,249%/Std., zwischen der 50. und 100. Stunde 0,241%/Std. Diese Zahlen werden noch eindrucksvoller, wenn man bedenkt, daß bei 70° die Geschwindigkeit der thermischen, nicht beschleunigten Styrolpolymerisation 0,19%/Std. beträgt.

Um diese Verhältnisse noch klarer zu überblicken, haben wir einen Polymerisationsverlauf bei 70° mit $1,13 \cdot 10^{-4}$ Mole APO/Mol Styrol dilatometrisch verfolgt. Abb. 1 zeigt das Ergebnis.

⁵ B. H. Zimm und J. K. Bragg, J. Polymer Sci. 9, 476 (1952).

Tabelle 1. Polymerisation des Styrols bei Anregung mit Anthracenperoxyd.

Konz. d. APO Mole/Mol Styrol	Pol. Temp. ° C	Dauer Std.	Umsatz %	Mittlerer Polymeri- sationsgrad gebildeter Polystyrole $\bar{P}$
$1 \cdot 10^{-4}$	50	5	1,035	5900
		10	1,97	5500
	70	2	2,13	3400
		20	14,08	3480
		50	21,55	4200
		100	33,60	4500
$3 \cdot 10^{-4}$	50	5	1,60	3400
		10	3,16	3400
		92	24,20	3400
	70	2	3,52	2150
$10 \cdot 10^{-4}$	50	3	1,71	1600
		5	2,82	1570
		92	38,0	1500
	70	2	5,86	1100
$20 \cdot 10^{-4}$	50	4	2,93	1000
		20	13,0	990
	70	2	7,71	700
		10	28,75	780
$40 \cdot 10^{-4}$	50	4	4,19	670
		20	17,6	620
	70	2	10,72	460
		10	37,30	450

Zum Vergleich ist mit der gestrichelten Geraden die Geschwindigkeit der thermischen Polymerisation bei der gleichen Temperatur eingezeichnet. Man kann auch hier die Annäherung der Geschwindigkeit der APO gestarteten Polymerisation an die der thermischen bei längerer Reaktionsdauer erkennen. Abb. 1 zeigt, daß nach 30 Std., also bei nicht einmal noch 20%igem Styrolumsatz sicher schon die Hauptmenge des Peroxyds zersetzt ist. Das steht im Gegensatz zum Verhalten des Benzoylperoxyds und seiner Derivate, bei denen auch bei praktisch völligem Polymerisationsumsatz immer noch ein Teil des Peroxyds unverändert vorhanden ist.

Bei kleinen Umsätzen steigt aber auch hier der Umsatz in guter Näherung proportional mit der Zeit. Zur Ermittlung von Peroxydkonzentrationen aus der Polymerisationsgeschwindigkeit wird man sich vorteilhaft in diesem Bereiche, bis etwa 4% Umsatz halten.

Für die Anfangsgeschwindigkeit (v_2 , umgesetzte % Styrol/Std.) ergibt sich mit guter Annäherung eine lineare Abhängigkeit von der

Wurzel aus der Konzentration des APO. Für 70° C erhält man für v_2

$$v_2 = 0,20 + 86 \sqrt{c_{\text{APO}}}$$

Diese Beziehung bildet die Grundlage zu der späteren Ermittlung von Peroxydkonzentrationen.

Der zweite Punkt, der geklärt werden mußte, bevor die kinetische Konzentrationsbestimmung durchgeführt werden konnte, war der

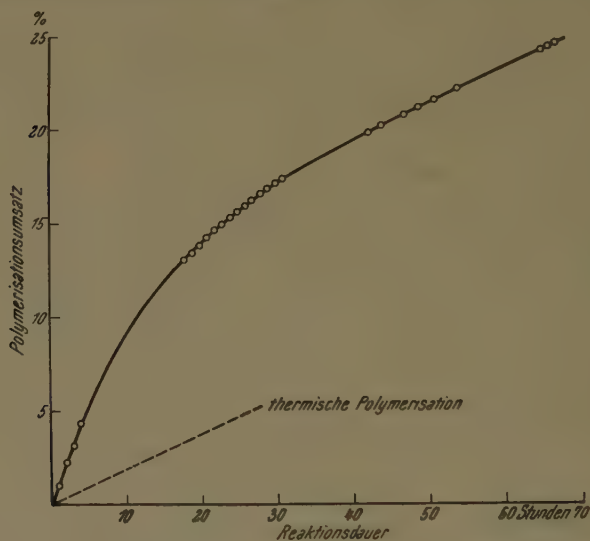


Abb. 1. Polymerisation bei 70° C. $1,13 \cdot 10^{-4}$ Mole APO/Mol Styrol.

eventuelle Einfluß der APO-Zersetzungsprodukte auf die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Zu diesem Zwecke wurde eine Benzollösung von APO durch 40 Stdn auf 70° gehalten. Das APO war dann praktisch völlig zersetzt und nach dem Abdampfen des Benzols blieb ein zähes, gelbliches Öl zurück. Dieses Öl wurde einem Styrol zugesetzt, in dem die Polymerisation mit α -Azoisobuttersäurenitril gestartet wurde. Es war kein Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit festzustellen, die für die Anregung mit α -Azoisobuttersäurenitril hinreichend bekannt ist⁶.

Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit des APO.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit wurde in Benzol als Lösungsmittel gemessen.

Es wurden Lösungen von bekanntem Gehalt an APO hergestellt und unter Sauerstoff- (Einschmelzen im Hochvakuum) und Lichtausschluß durch eine bestimmte Zeit bei 50 und 70° C gehalten. Dann wurde von einer be-

⁶ J. W. Breitenbach und A. Schindler, Mh. Chem. 83, 724 (1952).

stimmten Lösungsmenge bei Raumtemp. vorsichtig das Benzol abgedampft, der Rückstand in Styrol gelöst und bei 70° der Polymerisationsumsatz nach 1 Std. gemessen. Daraus konnte die noch vorhandene Peroxydmenge angegeben werden und aus der Menge der eingedampften Lösung die vor der Zersetzung vorhandene.

Tabelle 2. Polymerisation des Styrols mit teilweise zersetztem Anthracenperoxyd.

Zersetzung bei 50°.

Dauer Stdn....	25	50	75	100	115
Abgedampfte Lösung g ...	1,8495	1,6845	1,5263	2,1629	1,2611
Enthält APO Mole vor der Zersetzung ..	$5,09 \cdot 10^{-5}$	$4,63 \cdot 10^{-5}$	$4,20 \cdot 10^{-5}$	$5,95 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-5}$

Abdampfückstand wird gelöst in je $4,35 \cdot 10^{-2}$ Molen Styrol.

Polymerisationsumsatz nach 1 Std. bei 70° %	2,89	2,66	2,39	2,54	2,03
Daraus Konz. d. APO Mole/Mol Styrol	$9,80 \cdot 10^{-4}$	$8,19 \cdot 10^{-4}$	$6,48 \cdot 10^{-4}$	$7,40 \cdot 10^{-4}$	$4,55 \cdot 10^{-4}$
APO, % der vor der Zersetzung vorhandenen Menge	83,8	76,5	66,5	53,6	56,9

Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung im Mittel $5,23 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Zersetzung bei 70°.

Dauer Stdn....	5	10	15	20	25
Abgedampfte Lösung g ...	1,0149	1,8169	1,8944	1,7989	1,4717
Enthält vor der Zersetzung APO Mole ...	$2,79 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,21 \cdot 10^{-5}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$	$4,05 \cdot 10^{-5}$

Abdampfückstand wird gelöst in je $4,35 \cdot 10^{-2}$ Molen Styrol.

Polymerisationsumsatz nach 1 Std. bei 70° %	2,01	2,16	1,89	1,41	1,04
Daraus Konz. d. APO Mole/Mol Styrol	$4,43 \cdot 10^{-4}$	$5,19 \cdot 10^{-4}$	$3,68 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$0,954 \cdot 10^{-4}$
APO, % der vor der Zersetzung vorhandenen Menge	68,6	44,7	33,2	17,2	10,2

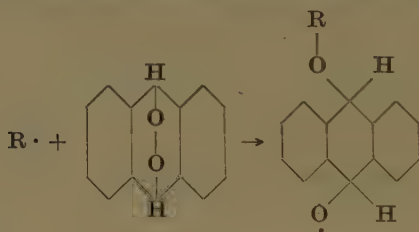
Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung im Mittel $78,2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Die ursprünglichen Lösungen von APO in Benzol sind farblos, mit zunehmender Zersetzung verfärben sie sich gelblich und in dem Abdampfrückstand blieben um so weniger Kristalle und um so mehr hellgelbliches Öl zurück, je länger die Zersetzungsdauer war.

Es wurde eine Lösung hergestellt, die in 1000 g 5,7835 g, das sind $2,7512 \cdot 10^{-2}$ Mole APO enthielt.

Aus den beiden in Tabelle 2 angegebenen Geschwindigkeiten berechnet sich die Aktivierungsenergie der Zersetzung zu 29,8 kcal/Mol. Das stimmt sehr nahe mit der anderer, nicht cyclischer Peroxyde überein, so daß man auch hier die Aufspaltung der O—O-Bindung als geschwindigkeitsbestimmenden Primärakt betrachten kann.

Allerdings ist es fraglich, ob die gemessene Geschwindigkeit die der Primärreaktion ist, oder ob beim Anthracenperoxyd ebenso wie bei anderen Peroxyden eine sekundäre Zersetzung durch Radikale $R \cdot$



eine Rolle spielt.

Die Geschwindigkeit einer solchen Sekundärzersetzung ist im allgemeinen sehr vom Lösungsmittel abhängig, da ja dieses die Art der weiterhin auftretenden Radikale bedingt und die Geschwindigkeit des Radikalangriffes auf das Peroxyd sehr von der Art des Radikals abhängt. Eine starke Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel deutet immer auf die Beteiligung von Radikalen an der Zersetzungsreaktion hin, die durch die primären Peroxydradikale aus dem Lösungsmittel gebildet wurden. Besonders in den Lösungsmitteln, in denen der Peroxydzerfall sehr rasch vor sich geht, wird der Anteil der Sekundärzersetzung groß sein. Um hier einen Einblick zu gewinnen, haben wir einige Zersetzungsversuche in Äthylacetat und Dioxan als Lösungsmittel ausgeführt. Nach der gleichen Methode, die für die Benzollösungen verwendet worden war, wurde gefunden, daß bei 70° und einer Konzentration von etwa 0,01 Mole APO auf 1000 g Lösungsmittel in Äthylacetat nach 0,5 Stdn. 30%, nach 5 Stdn. schon über 99% umgesetzt waren. In Dioxan war die Halbwertszeit der Peroxydzerersetzung 5 Stdn. Die Zersetzung in Dioxan ist etwa doppelt so rasch, in Äthylacetat etwa 10mal so rasch als in Benzol. Auch die Zersetzung in Styrol dürfte nach dem Dilatometerversuch (Abb. 1) rascher verlaufen als in Benzol. Damit ist die Bedeutung der Sekundärzersetzung erwiesen, doch

dürfte ihr Anteil in Benzol verhältnismäßig gering sein. Eine noch raschere Zersetzung wurde in Pyridinlösung beobachtet. Hier ist schon bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit alles Peroxyd zersetzt. Diese rasche Reaktion bei niedriger Temperatur deutet aber auf einen andersartigen Reaktionsmechanismus, vielleicht über polare, ionenartige Zwischenprodukte, die ja in einem Lösungsmittel, wie Pyridin, nicht unwahrscheinlich sind.

Wir haben schon weiter oben auf die Instabilität des festen Anthracenperoxyds sogar bei Abwesenheit von Licht und Sauerstoff hingewiesen. Auch diesbezüglich können wir nun eine etwas präzisere Angabe machen. Eine Probe, die durch ein halbes Jahr bei Raumtemperatur im Hochvakuum und im Dunkeln aufbewahrt worden war, enthielt noch 68% Anthracenperoxyd.

Damit dürfte wohl zur Genüge gezeigt sein, daß wir mit unserer Methode nun in der Lage sind, quantitative Aussagen über die Beständigkeit des Anthracenperoxyds unter den verschiedensten Bedingungen zu machen. Es ist ganz klar, daß man diese Methode auch bei anderen Peroxyden mit Erfolg wird anwenden können und schließlich bei allen Verbindungen, deren primäre Zerfallsprodukte freie Radikale sind und deren Konzentrationsbestimmung auf anderem Wege auf Schwierigkeiten stößt.

Zum Nachweis des Schädlingsbekämpfungsmittels E 605*.

Von

J. Derkosch, H. Jansch, R. Leutner und F. X. Mayer.

Aus dem Chemischen Laboratorium des Institutes für gerichtliche Medizin
und dem I. und II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. April 1954.)

Es wird gezeigt, daß es durch Wasserdampfdestillation auf einfache Weise möglich ist, E 605 aus Organteilen oder Speiseresten abzutrennen. Liegen größere Konzentrationen an E 605 vor, gelingt es, durch die Aufnahme des UR-Spektrums des Ätherextrakts des Wasserdampfdestillats im Bereiche der Molekül-Gerüstfrequenzen das E 605 in Substanz nachzuweisen. Darüber hinaus kann mit Hilfe des UR-Spektrums eine Entscheidung getroffen werden, ob der Methyl- oder Äthylester angewandt wurde. Größenordnungsmäßig geringere Konzentrationen an E 605 lassen sich im Wasserdampfdestillat durch das UV-Absorptionsspektrum bestimmen. Eine Entscheidung zwischen Methyl- und Äthylester ist jedoch so nicht möglich.

Die in den letzten Jahren steigende Verwendung von Insektiziden auf der Basis der von G. Schrader und Mitarbeitern¹ 1944 erstmals dargestellten Ester der Thiophosphorsäure gab Anlaß, daß sich auch der toxikologische Analytiker mit diesen Stoffen eingehend beschäftigen mußte. So hat besonders in der letzten Zeit das Schädlingsbekämpfungsmittel E 605 — der O,O-Diäthylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester bzw. der entsprechende O,O-Dimethylthiophosphorsäureester (im folgenden als Diäthyl- bzw. Dimethylester bezeichnet) — nicht nur zu Selbsttötungen, sondern auch zu verbrecherischen Taten Verwendung gefunden.

Die Toxizität besonders des Diäthylesters wurde des öfteren pharmakologisch überprüft. Nach Berg und Maier² ist dessen akute Giftigkeit bei

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

¹ G. Schrader, Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen. Verlag Chemie (Monographien Nr. 62). 1952. Vgl. auch E 605, seine Eigenschaften und seine Wirkung „Bayer“ Pflanzenschutz, Leverkusen.

² S. P. Berg und F. Maier, Dtsch. Z. gerichtl. Med. 40, 335 (1951).

oralen Verabreichung an Warmblütler etwa jener des Nikotins gleichzusetzen. Im Schrifttum wird aber auch des öfteren darauf hingewiesen, daß eine akute Gefährdung von Menschen nur bei unsachgemäßer Handhabung zu befürchten ist. Eine chronische Gefährdung wird als gering bezeichnet.

Der Nachweis bzw. die Bestimmung von E 605 wurde bisher in der Literatur zwar häufig beschrieben, jedoch sind alle diese Methoden für den toxikologischen Analytiker nicht befriedigend. Bei der überwiegenden Zahl dieser Arbeiten — z. B. bei *P. Reckendorfer*³ oder *M. Schönamsgrüber*⁴ — handelt es sich um solche, bei welchen der Gehalt an Wirksubstanz in handelsüblichen Präparaten zu bestimmen ist. Oder es werden Methoden beschrieben, die an sich wohl sehr empfindlich, in der toxikologischen Analyse aber wegen der großen Zahl der dabei auftretenden Störstoffe nicht oder nur beschränkt angewandt werden können. So bestimmen *Averell* und *Norris*⁵ E 605 nach Reduktion zum Amin, Diazotierung und Kupplung auf kolorimetrischem Wege. Dabei stören natürlich alle diazotier- und kupplbaren Verbindungen, wie solche vor allem bei der Aufarbeitung von Leichenmaterial sich in der Regel in unkontrollierbarer Art und Menge bilden. *Schwerd* und *Schmidt*⁶ weisen E 605 im Blut über das Spaltprodukt p-Nitrophenol nach, welches in alkalischer Lösung noch in hoher Verdünnung eine Gelbfärbung gibt. Diese Methode befriedigt aber nicht hinsichtlich ihrer Spezifität, da — wie *H. Jansch* und *F. X. Mayer* wiederholt nachweisen konnten — eine schwache, aber deutliche Gelbfärbung beim Erhitzen von Extrakten aus Organmaterial im alkalischen Milieu immer auftritt; auch dann, wenn mit Sicherheit die Abwesenheit von p-Nitrophenol gegeben ist. Die Intensität der Färbung ist nach unseren Erfahrungen stark vom Fäulnisgrad des Untersuchungsmaterials abhängig. Eine weitere Beeinflussung tritt bei Anwesenheit von pflanzlichem Material bzw. Abbauprodukten desselben auf. So zeigten Trichloressigsäureauszüge aus Gemüsebrei beim Erhitzen mit Kalilauge eine zitronengelbe Färbung, obwohl mit Sicherheit kein E 605 vorhanden war.

Der Nachweis von p-Nitrophenol läßt sich nach unseren Erfahrungen besser und eindeutiger mit einer Reaktion führen, bei der das Phenol in benzolischer Lösung mit Rhodamin B einen roten Farbstoff mit roter Fluoreszenz ergibt. Nach *Feigl*⁷ reagiert Rhodamin B nur mit p-Nitrophenol.

Die Geruchsprobe — der Diäthylester und nur dieser zeigt einen starken knoblauchähnlichen Geruch — kann natürlich nur als weiterer Hinweis betrachtet werden und insbesondere bei Leichenteilen versagen; darüber hinaus kann, wie erwähnt, der Dimethylester auf diesem Wege nicht erkannt werden.

Wir haben uns nun bemüht, vor allem unter Zuhilfenahme spektrochemischer Methoden den Nachweis der Thiophosphorsäureester als solche in toxikologischem Material zu führen, wie dies im Hinblick auf strafrechtliche Gesichtspunkte wünschenswert erschien. Der Idealfall des toxikologischen Nachweises, nämlich Isolierung der reinen Substanz, dürfte hier wegen der meist geringen Mengen und der chemischen Instabilität der Ester in der Regel nicht möglich sein. Wir sind uns darüber im klaren, daß auch die von uns angegebene Methode noch nicht völlig befriedigt, immerhin ist die Erfassung der selektiven Lichtabsorption einer Substanz ein für sie charakte-

³ *P. Reckendorfer*, Pflanzenschutzber. 5, 287 (1950).

⁴ *M. Schönamsgrüber*, Z. analyt. Chem. 135, 23 (1952).

⁵ *P. R. Averell* und *M. V. Norris*, Analyt. Chemistry 20, 753 (1948).

⁶ *W. Schwerd* und *G. Schmidt*, Dtsch. med. Wschr. 77, 372 (1952).

⁷ Herrn Prof. Dr. *F. Feigl*, Rio de Janeiro, möchten wir auch an dieser

Stelle für seinen freundlichen Hinweis auf diese Reaktion danken.

ristisches Spezifikum. Die Untersuchungen werden von uns noch weitergeführt und wir werden gegebenenfalls an anderer Stelle über weitere Ergebnisse berichten.

Prinzip des von uns angewandten Verfahrens ist die Abtrennung der Ester durch Wasserdampfdestillation des toxikologischen Materials, Ausäthern und Bestimmung der Lichtabsorption im UV und UR. Trotz

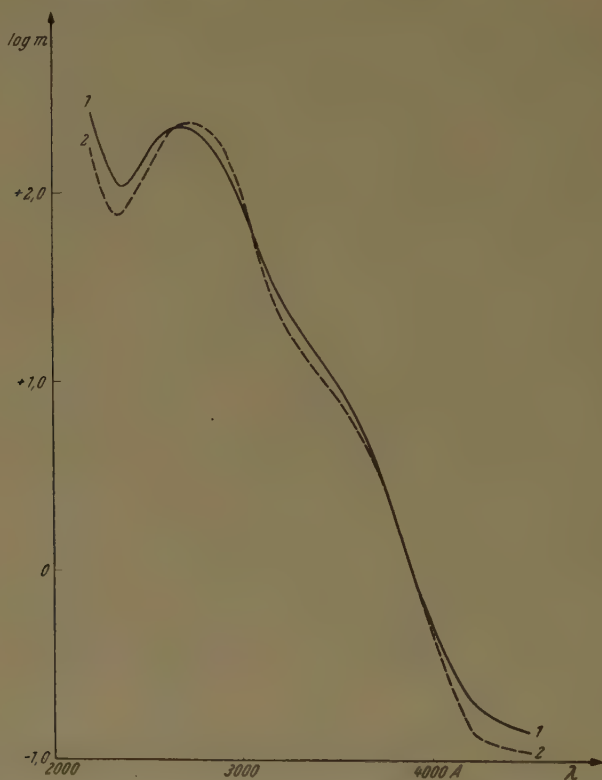


Abb. 1. 1: E 605-forte, zirka 13,9 g/l in Äthanol. 2: E 605-forte, Wasserdampfdestillat, ausgeäthert, in Äthanol.

der Angaben über die geringe Flüchtigkeit der Ester gelingt es auf diesem Wege, diese unzersetzt zumindest zu etwa 70% überzutreiben. Dies konnten wir an Hand von Testversuchen eindeutig nachweisen. Nun stellt das handelsübliche E 605-forte eine Mischung aus dem Diäthylester und einem Emulgator etwa im Verhältnis 1 : 1 dar. Bei der Wasserdampfdestillation bleibt dieser Emulgator nahezu quantitativ im Destillationsgut zurück und stört bei der nachfolgenden absorptions-spektralanalytischen Bestimmung kaum mehr. Abb. 1 zeigt die Absorptionskurve des E 605-forte in alkoholischer Lösung vor und

nach der Destillation mit Wasserdampf. Der geringe Unterschied der Extinktionshöhe ist durch Konzentrationsunterschiede der angewandten Lösung bedingt. Vergleicht man aber die Absorptionskurve des Wasserdampfdestillats mit jener des reinen Diäthylesters in Abb. 3, so zeigt sich, daß nahezu reiner Diäthylester übergetrieben wurde.

Wir möchten unser Verfahren im folgenden an Hand eines konkreten Beispiels beschreiben. Im vorliegenden Falle handelte es sich um den Nachweis und die Bestimmung von E 605 in Leichenteilen bzw. in Lebensmitteln, die der Verstorbene kurz vor seinem Tode zu sich genommen hatte. Außerdem war aus strafrechtlichen Gründen zu klären, ob das sogenannte E 605-forte oder die weniger wirksame Dimethylverbindung in Form von E 605-Staub zur Tat angewandt worden ist. Die Entscheidung darüber, welches der beiden Insektenvertilgungsmittel im vorliegenden Falle angewandt worden ist, war durch das Vorliegen von Resten der Speise, deren Genuß offenbar den Tod herbeigeführt hatte, erleichtert worden. Man wird wohl in nahezu allen Fällen — in denen eine Vergiftung mit E 605 beabsichtigt war — auf Speisen zurückgreifen können; es wird in diesen in der Regel eine wesentlich größere Konzentration des Esters vorhanden sein als in Leichenteilen, was natürlich die Analyse sehr erleichtert.

Zur Entscheidung, welcher der beiden Ester angewandt wurde, wurden 50 g der Speisenreste mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat mit Kalilauge keine merkliche Gelbfärbung mehr zeigte. Auf diese Weise wurden 5500 ml Destillat erhalten, welches durch die wasserdampf-flüchtigen Fettsäuren getrübt war. Das Destillat wurde nun ausgeäthert; in einem aliquoten Teil kann nach Abdampfen des Äthers mit Salpetersäure oxydiert und nach Schmelzen mit Natriumkaliumkarbonat die Phosphorsäure bestimmt werden.

Unter der Annahme, daß der gesamte wasserdampf-flüchtige Phosphor aus dem E 605 stammt — eine Annahme, die bei Organteilen nicht immer richtig ist —, kann daraus der Gehalt an E 605 in der Probe errechnet werden. Ist die Phosphormenge in der Probe so gering, daß z. B. nur eine kolorimetrische Bestimmung in Frage kommt, ist aus den bereits angedeuteten Gründen eine solche Umrechnung zumindest problematisch. Der Umrechnungsfaktor auf den Diäthylester beträgt bei einer Auswaage an Ammoniumphosphormolybdat (bei 160 bis 180° getrocknet) 0,1537, für den Dimethylester 0,1389.

Ein weiterer aliquoter Teil der ätherischen Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther anschließend abgedampft. Der ölige braune Rückstand wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch Verdunstenlassen dieser Lösung auf Kochsalzplättchen auf diese ein dünner Film aufgebracht. Davon wurde mit einem *Perkin-Elmer*-UR-Spektrographen, Modell 12 C, das UR-Spektrum aufgenommen.

Es war ja zu erwarten gewesen, daß sich die beiden Ester im UV-Absorptionsspektrum nicht charakteristisch unterscheiden, wie wir weiter unten noch zeigen werden, jedoch schien ein wenn auch geringer Unterschied der UR-Spektren wahrscheinlich. Bekannt war bisher

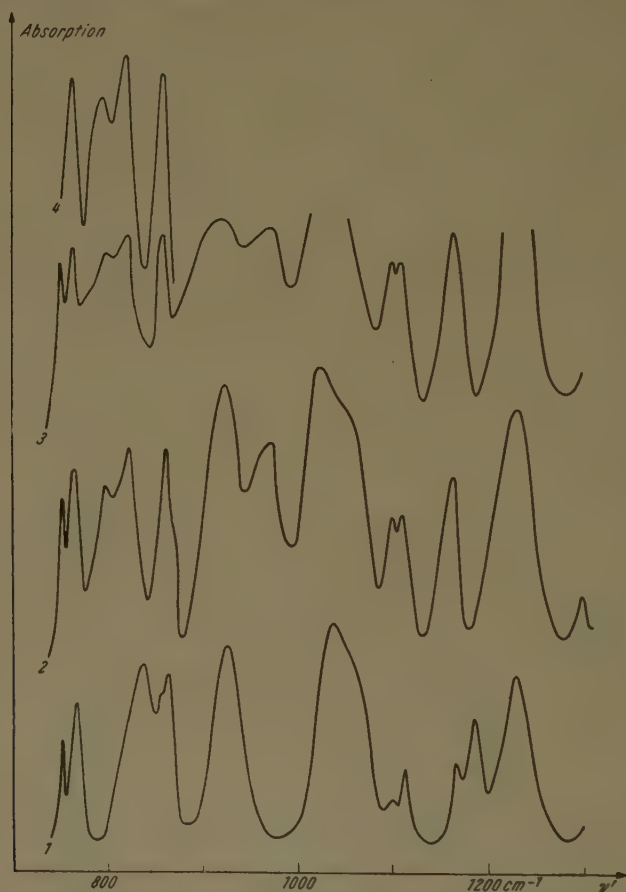


Abb. 2. 1: O,O-Dimethylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester. 2: O,O-Diäthylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester. 3: Wasserdampfdestillat von Speiseresten. 4: Wie Kurve 3, nur vorher mit Bariumchloridlösung ausgeschüttelt.

lediglich das Spektrum des Diäthylesters. Gore⁸ hatte diese Substanz im Rahmen einer Arbeit über die $P \rightarrow O$ - und $P \rightarrow S$ -Bindung in den Kreis seiner Betrachtungen miteinbezogen. Wir haben die Absorption beider Substanzen⁹ im UR vermessen. Die Kurven 1 und 2 der Abb. 2

⁸ R. C. Gore, Discuss. Faraday Soc. 9, 138 (1950).

⁹ Wir möchten an dieser Stelle Herrn Dr. G. Schrader, Leverkusen, für die Überlassung des reinen Diäthylesters, Herrn Doz. Dr. Beran von der

geben die Absorptionskurven im Bereiche von 750 bis 1300 cm^{-1} wieder, in welchem auch deutlich die Unterschiede zu erkennen sind. Charakteristisch erscheint das Auftreten einer zusätzlichen Bande bei 1185 cm^{-1} für den Dimethylester, bei 960 und 796 cm^{-1} für den Diäthylester. Darüber hinaus möge erwähnt werden, daß die intensive Bande bei 824 cm^{-1} für den Diäthylester und bei 836 cm^{-1} für den Dimethylester wohl nur eine γ -Frequenz der H-Atome des p-substituierten Benzolringes darstellen kann. Auffällig ist dabei der Unterschied zwischen den beiden Frequenzen und auch die Diskrepanz gegenüber dem Normwert dieser Frequenz¹⁰.

Kurve 3 dieser Abbildung zeigt nun das UR-Spektrum des auf die beschriebene Weise aufgearbeiteten Speisenrestes. Es ist deutlich das Auftreten der beiden für den Diäthylester charakteristischen Banden bei 796 und 960 cm^{-1} zu sehen. Besonders die erstgenannte Bande tritt verstärkt hervor, wenn die ätherische Lösung der Probe vor dem Trocknen noch mit Bariumchloridlösung geschüttelt wird; dies zeigt die Kurve 4 der Abb. 2.

Versuche, mit Hilfe des UR-Spektrums das E 605 auch in Organen, wie z. B. Blut oder Mageninhalt, nachzuweisen, scheiterten offenbar infolge der zu geringen Konzentration an E 605 darin. Es ist aber durchaus möglich, daß bei massiveren Vergiftungen ausreichende Konzentrationen auftreten¹¹.

Im vorliegenden Falle war auf diese Weise die Verwendung des Diäthylesters nachgewiesen. Als Kontrolle wurde eine Aschenbestimmung der vergifteten Speise vorgenommen. Wäre E 605-Staub, also der Dimethylester als Tatmittel angewandt worden, dann hätte infolge des hohen Gehaltes an Talkum (zirka 98%) in diesem Präparat der Aschengehalt bedeutend erhöht und in der Asche beträchtliche Mengen an SiO_2 nachweisbar sein müssen. Der ermittelte Aschengehalt entsprach quantitativ und qualitativ weitgehend der „normalen“ Asche dieser Speise.

Hingegen ergab das UV-Absorptionsspektrum die Möglichkeit, geringe Mengen von E 605 als solches in Organen nachzuweisen. Es wurde nämlich schon vor längerer Zeit von dem einen von uns

landwirtschaftlichen Untersuchungsanstalt in Wien, II., für die Überlassung des Dimethylesters bestens danken.

¹⁰ H. Dannenberg, U. Schiedt und W. Steidle, Z. Naturforsch. 8 b, 269 (1953).

¹¹ Nach Abschluß dieser Mitteilung ist es uns in letzter Zeit gelungen, bei einer massiven Vergiftung mit E 605 den Ester im Wasserdampfdestillat sowohl des Mageninhaltes wie des Blutes durch das UV- und UR-Spektrum einwandfrei nachzuweisen. Damit ist aber auch der Beweis erbracht, daß zumindest ein Teil des Esters unzersetzt — es tritt auch keine Sprengung der Esterbildung ein — resorbiert wird. Weitere Schlüsse aus diesem Befunde möchten wir uns noch vorbehalten.

(F. X. M.)¹² auf eine ähnliche Weise Nitrobenzol im toxikologischen Material nachgewiesen und bestimmt. Wenn wir auch das Problem

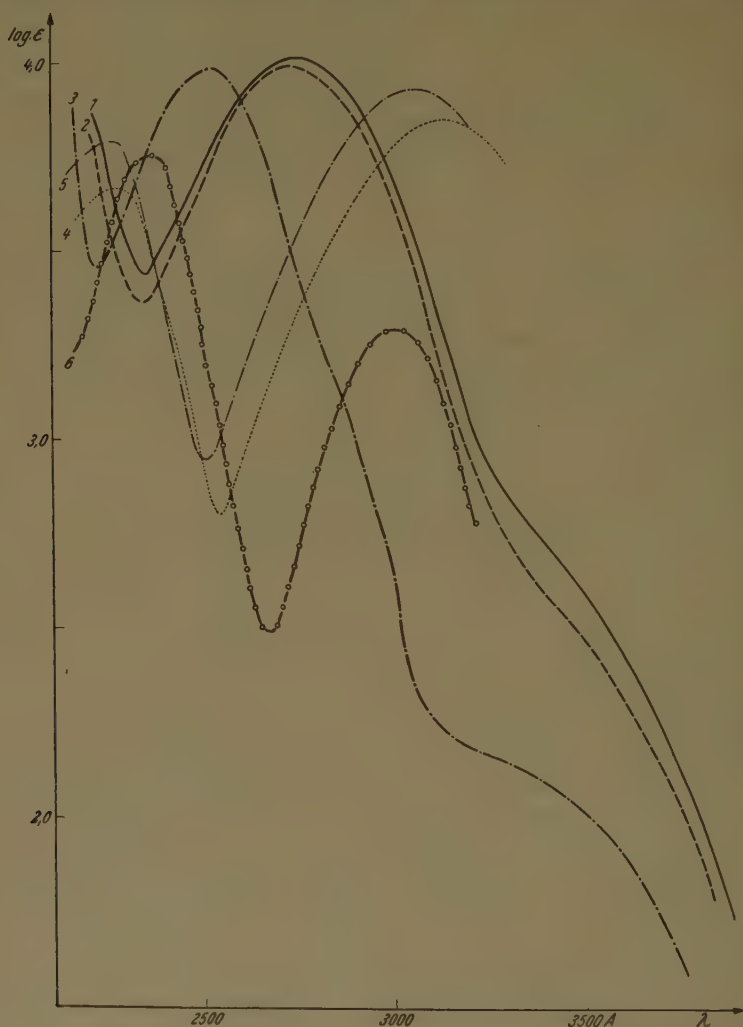


Abb. 3. 1: E 605-Diäthylester in Äthanol. 2: E 605-Dimethylester in Äthanol. 3: Nitrobenzol in Normalbenzin. 4: p-Nitrophenol in Äthanol. 5: p-Nitroanisol in Äthanol. 6: p-Anisidin in Äthanol.

der Störstoffe noch nicht restlos überwunden haben, konnten wir in günstigeren Fällen doch zu Erfolg kommen. Wie erwähnt, sind unsere Versuche in dieser Hinsicht noch nicht abgeschlossen.

¹² F. X. Mayer, Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **32**, 398 (1940).

In jüngster Zeit erhielten wir Kenntnis von zwei Arbeiten über die UV-Absorptionsspektrographische Bestimmung von E 605. Da es sich hierbei um die Untersuchung von Luft¹³ bzw. von technischen Produkten¹⁴ handelt, ist das Problem der Störstoffe gegenüber der Analyse toxikologischen Materials wesentlich einfacher, resp. werden solche nicht berücksichtigt¹⁵.

Die Abb. 3 gibt die Absorptionsspektren der beiden Ester und verwandter Stoffe wieder. Mit Ausnahme des Nitrobenzols wurde Alkohol als Lösungsmittel angewandt; das Nitrobenzol war in Normalbenzin gelöst. In Alkohol liegt die Absorption des Nitrobenzols bei um etwa 100 Å längeren Wellen¹⁵. Die an sich wohlbekannten Spektren der

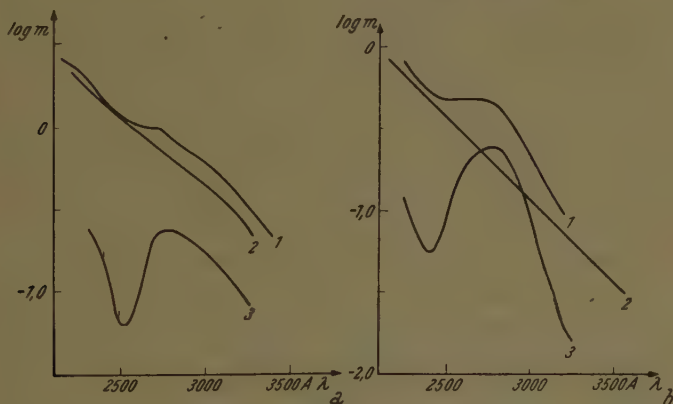


Abb. 4. a) 1: Ätherextrakt des Wasserdampfdestillats eines Mageninhales. 2: Absorption der Störstoffe. 3: Durch Abzug der Störstoffe erhaltene Kurve der wirksamen Substanz. b) 1: Ätherextrakt des Wasserdampfdestillats eines Speiserestes. 2: Absorption der Störstoffe. 3: Durch Abzug der Störstoffe erhaltene Kurve der wirksamen Substanz.

phosphorfreen Verbindungen haben wir lediglich zu Vergleichszwecken in den Kreis unserer Betrachtungen miteinbezogen, die Spektren wurden zur Kontrolle zumindest teilweise von uns erneut aufgenommen. Das Anisidin haben wir deshalb aufgenommen, da eine Reduktion der Nitrogruppe des E 605 z. B. bei der Fäulnis von Organteilen möglich scheint und wir in dieser Richtung eine Modellsubstanz heranziehen wollten.

Vergleicht man die Absorptionsspektren von Nitrobenzol^{12, 15}, p-Nitrophenol¹⁶ und der beiden Ester, so fällt die weitgehende Übereinstimmung im Habitus der Absorptionskurven auf. Dies ist ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, daß wohl überwiegend der Nitrophenyl-

¹³ R. C. Hirt und J. B. Gisclard, Anal. Chemistry **23**, 185 (1951).

¹⁴ F. Sokol, Chemické Zvesti-Bratislava **7**, 429 (1953).

¹⁵ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, III. Erg.-Bd., Teil 2, S. 1397.

¹⁶ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, II. Erg.-Bd., Teil 2, S. 695.

rest für den spektralen Charakter der Absorption maßgebend ist. Substitution in p-Stellung zur Nitrogruppe führt zu einer bathochromen Verschiebung der gesamten Absorption, am geringsten bei den beiden Estern, am stärksten beim Nitrophenol selbst.

An Hand von zwei konkreten Beispielen möge schließlich gezeigt werden, wie weit wir die Nachweisempfindlichkeit bis jetzt treiben konnten. Die absorptionsspektroskopische Bestimmung des Diäthylesters in Lebensmittelresten — welche durch das UR-Spektrum untersucht wurden — bietet nichts Besonderes und möge hier nicht näher ausgeführt sein. Hingegen soll kurz gezeigt werden, daß es möglich ist, im UV-Gebiet gegenüber dem UR die Nachweisempfindlichkeit zu steigern. Abb. 4a zeigt die Absorption des Mageninhaltes des Verstorbenen. Der Mageninhalt wurde dabei auf die prinzipiell gleiche Weise aufgearbeitet, wie dies bei der UR-Analyse der Speisereste beschrieben wurde. Die relativ hohe Konzentration an bisher nicht entfernbaren Störstoffen verschmieren den Absorptionsverlauf stark. Zieht man in bekannter Weise¹⁷ die Absorption der Störstoffe ab, so kommt man in guter Näherung zum Absorptionsverlauf des Esters. Damit ist dieser in Substanz im Mageninhalt nachgewiesen und kann zumindest größenordnungsmäßig die Konzentration des Esters daraus ermittelt werden. In dem hier beschriebenen Fall ergaben sich 0,29 mg%. Damit ist aber auch bewiesen, daß der Ester selbst im Organismus nur langsam zersetzt wird. Wir glauben, annehmen zu dürfen, daß der Ester zumindest teilweise unzersetzt primär resorbiert wird (vgl. Anm. 11 auf S. 689). Abb. 4b zeigt den Absorptionsverlauf des Wasserdampfdestillats von Lebensmittelresten — gleicher Art wie jene, welche der Verstorbene zu sich genommen hatte — und die ebenfalls verdächtig waren, E. 605 zu enthalten. Nach Abzug der Störstoffe errechnet sich daraus auf analoge Weise, wie oben erwähnt, ein Gehalt von 8,14 mg% E 605. Vergleichsweise sei erwähnt, daß in den Lebensmittelresten aus dem Besitze des Verstorbenen (vgl. die UR-Spektren) rund 1000 mg% E 605 gefunden wurden.

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit einem *Beckman*-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen.

¹⁷ F. X. Mayer, Österr. Chem.-Ztg. 49, 156 (1948).

Eine einfache statische Methode zur Messung von Partialdrucken binärer Flüssigkeitsgemische*.

Von

G. Kortüm und H.-J. Freier.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1954.)

Zur Messung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten läßt sich die dynamische Methode nicht immer vorbehaltlos anwenden. Es wurde deshalb eine einfache statisch arbeitende Apparatur entwickelt. Ihre Handhabung erfordert nur geringe Mehrarbeit gegenüber der dynamischen Meßmethode, ist aber wesentlich einfacher als die der bisher üblichen statischen Apparaturen. Der zeitliche Aufwand ist mit dem dynamischer Messungen vergleichbar.

Die Meßmethode wurde an dem gut bekannten System Benzol—Cyclohexan geprüft. Die Prüfung ergab Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren. Die Gleichgewichtswerte sind thermodynamisch konsistent. Weiter wurden die Gleichgewichtswerte des Systems Benzol—Anilin bei 119,3° C gemessen. Auch hier sind die Werte thermodynamisch widerspruchsfrei. Die Apparatur eignet sich besonders für Systeme, bei denen die dynamische Meßmethode versagt.

Problemstellung.

Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte von binären Gemischen lassen sich bei Stoffen mit relativ geringen Siedepunktsunterschieden leicht mit der gebräuchlichen dynamischen Umlaufmethode messen, die sich wegen ihrer einfachen und schnellen Handhabung weitgehend durchgesetzt hat. Besitzen dagegen die reinen Komponenten eines Systems große Siedepunktsdifferenzen, so läßt sich diese Methode nicht mehr

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

vorbehaltlos anwenden. Wie in früheren Arbeiten^{1, 2} an den speziellen Beispielen Benzol-Anilin und Cyclohexan-Anilin gezeigt werden konnte, entspricht der sich ausbildende stationäre Zustand nicht immer dem thermodynamischen Gleichgewicht. Zur Bestimmung der Gleichgewichte solcher Systeme erschien es deshalb aussichtsreich, auf die statische Meßmethode zurückzugreifen. Da jedoch die bekannten statisch arbeitenden Apparaturen in ihrer Handhabung sehr umständlich und zeitraubend sind, haben wir versucht, eine Apparatur aufzubauen, die die Sicherheit der statischen Methode mit den Vorteilen der dynamischen Methode (Schnelligkeit und Einfachheit) vereinigt.

Das Meßprinzip besteht im folgenden: In einen evakuierten Gleichgewichtskolben bringt man eine gewogene Menge luftfreier flüssiger Mischung bekannter Zusammensetzung. Bei konstanter Temperatur wartet man die Einstellung des Gleichgewichtes ab. Nachdem man den Gleichgewichtsdruck bestimmt hat, läßt man die flüssige Phase vollständig ab und analysiert sie. Die Gesamtmenge des Dampfes wird gewogen. Seine Zusammensetzung kann aus den bekannten Mengen und Molenbrüchen von Ausgangsgemisch und flüssiger Gleichgewichtsphase berechnet werden. In besonderen Fällen ist auch eine direkte Analyse möglich.

Aufbau der Apparatur.

Der Hauptteil der Anordnung ist der in Abb. 1 gezeigte Gleichgewichtskolben von 4 l Inhalt. Er läuft in eine 0,2 mm weite Kapillare (*K*) aus, die sich unterhalb des Hahnes (*H*) auf 1 mm erweitert. Dieser Teil trägt einen Schliffkern (*S*), der den Gleichgewichtskolben mit dem ebenfalls in Abb. 1 gezeigten Vorratsgefäß verbindet. Das Ausflußrohr (*F*) reicht gerade bis knapp über den Boden dieses Gefäßes. Um den Gleichgewichtskolben leichter evakuieren zu können, trägt er oben einen 8 mm weiten Ansatz (*V*) für die Vakuumpumpe. Dieser Ansatz wird nach dem Evakuieren abgeschmolzen.

Das Vorratsgefäß besteht aus einem kleinen Rundkolben von 60 cm Inhalt mit passender Schliffhülse. Am Hals des Kölbchens befindet sich ein durch Schliffhahn verschließbares Ansatzrohr.

Abb. 2 zeigt einen Längs- und Querschnitt durch den verwendeten Luftthermostaten. Da der Thermostat am Boden eine Öffnung zur Durchführung der Kapillare besitzen mußte, kam nur ein Luftthermostat in Frage. Zwei zentrisch ineinandergesetzte Eisenblechzylinder bilden das Gerüst. Der Außenmantel ist 70 cm lang und hat einen Durch-

¹ G. Kortüm, D. Moegling und F. Woerner, Chem. Ing. Techn. **22**, 453 (1950).

² G. Kortüm, H.-J. Freier und F. Woerner, Chem. Ing. Techn. **25**, 125 (1953).

messer von 65 cm. Der innere Zylinder wird an seinen Enden durch je drei Kunststoffstreben (1) in seiner Lage fixiert. Der Hohlraum zwischen beiden Zylindern hat eine Tiefe von 15 cm und ist mit Schlackenwolle angefüllt. Der Isolierraum wird an beiden Seiten durch je einen 15 cm breiten Eternitring (2) abgeschlossen. Die Innenfläche (3) der den Thermostaten verschließenden Türen besteht aus einer Eternitplatte, der Hohlraum ist ebenfalls mit Schlackenwolle ausgefüllt. Die Türen werden durch Schraubverschlüsse (4) verriegelt. An der Unterseite des Thermostaten sind von den Öffnungen her je ein Schlitz (5) von 16 cm Länge und 15 mm Breite eingearbeitet. Diese Schlitz nehmen die Kapillare des Gleichgewichtskolbens auf. Die Seitenwände der Schlitzöffnungen sind aus Eternit gefertigt, um Wärmeleitung durch Metallteile zu verhindern. Die Öffnungen können durch passende Schlackenwollepolster verschlossen werden. An der Oberseite des Thermostaten befinden sich vier isolierte Durchführungen (6) für die Thermometer und die Durchführung der Ventilatorachse (7). Die Welle wird durch zwei Kugellager (8) geführt und trägt an ihrem unteren Ende eine vierflügelige Luftschaube (9). Der elektrische Antriebsmotor (10) (ca. 3000 U/min.) sitzt auf einem Gestell außerhalb des Thermostaten.

Der Thermostat ist mit drei Heizwiderständen (11 bis 13) ausgerüstet. Die zwei an den Seitenwänden befestigten Heizgitter (11, 12) sollen als Dauerheizung (zusammen ca. 300 Watt) den größten Teil des ständigen Wärmeverlustes kompensieren. Das dritte Heizgitter (13) direkt unter

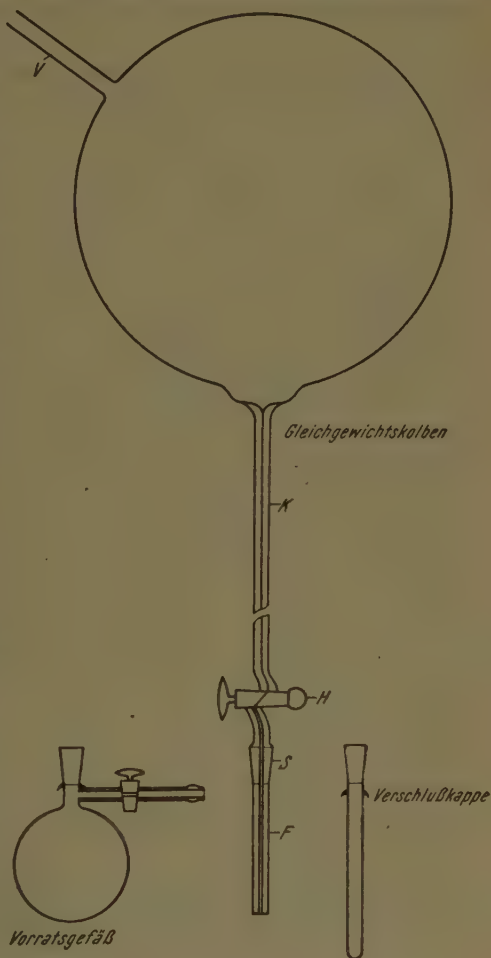


Abb. 1.

dem Ventilator wird als Zusatzheizung (ca. 60 Watt) durch Kontaktthermometer gesteuert. Bei der geringen Wärmekapazität des Luftvolumens muß die Dauerheizung durch einen Eisenwasserstoffwiderstand stabilisiert werden. Durch je einen in Serie und Reihe zur Dauerheizung geschalteten Widerstand kommt man bei verschiedenen Heizstärken mit dem gleichen Eisenwasserstoffwiderstand aus. Die Temperaturkonstanz des Thermostaten wurde mit geeichten Thermoelementen geprüft. Sie betrug $\pm 0,1^\circ \text{C}$.

Da man mit dieser Meßmethode meist bei Temperaturen arbeiten wird, die zwischen den Siedepunkten der reinen Komponenten liegen,

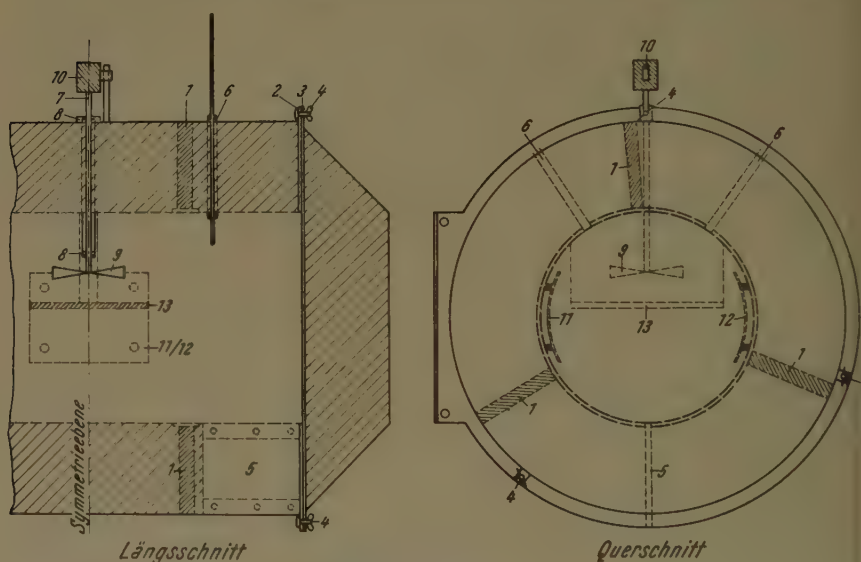


Abb. 2. Thermostat.

sind Gleichgewichtsdrucke bis zu einigen Atmosphären zu erwarten. Zur Druckmessung (siehe unten) schaltet man mehrere Quecksilbermanometer hintereinander. Zwei mit Quecksilber gefüllte Manometerrohren werden über ein Zwischenvolumen (50 bis 100 ccm) und einen Dreiweghahn miteinander verbunden. Das freie Ende des einen Manometers steht mit der Atmosphäre in Verbindung, während das freie Ende des anderen Manometers an einem 25-l-Manostaten angeschlossen ist. Bei einer Manometerlänge von 80 cm lassen sich mit dieser Anordnung Drucke bis zu drei Atmosphären messen. Man gibt hierzu in das Zwischenvolumen über den Dreiweghahn mit einem Handgebläse einen Überdruck von einer Atmosphäre. Der Gesamtdruck ergibt sich dann aus der Summe der Manometerstände zuzüglich des Atmosphärendruckes.

Die für jede Messung erforderlichen Gewichtsbestimmungen wurden auf einer Waage mit einer Höchstbelastung von 1 kg und einer Empfindlichkeit von 1 mg durchgeführt. Besondere Schwierigkeiten bereitet bei der großen Oberfläche des Kolbens die Reproduzierbarkeit der Wasserrhaut. Um mit kurzen Wägezeiten auszukommen, wurde der trockene Kolben mit einem Wildleder gut abgerieben und sofort in die mit Chlorcalcium beschickte Waage gebracht. Nach genau 1 Std. Verweilzeit bei konstanter Temperatur wurde er gewogen.

Durchführung der Messung.

Der gut gereinigte und ausgeheizte Kolben wird zunächst evakuiert. Der Ansatz *V* wird abgeschmolzen. Als Dichtungsmittel des Hahnes kann man bei Kohlenwasserstoffen sirupöse Phosphorsäure verwenden. Bei Systemen mit einer basischen Komponente hat sich „Alipon“ in Verbindung mit Graphit bewährt. Siliconfette sind wegen ihrer Eigenschaft, alle Oberflächen mit einer dünnen Schicht zu überziehen, ungeeignet. Der evakuierte Kolben wird gewogen. In das ausgeheizte Vorratsgefäß bringt man eine ausreichende Menge der Mischung und verbindet es über den Schliff (*S*) mit der Kapillare des Gleichgewichtskolbens. Durch mehrfaches Ausfrieren mit Aceton-Kohlensäure, Evakuieren und Wiederauftauen wird die Mischung entlüftet. Die so von gelösten Gasen befreite Flüssigkeit läßt man durch die Kapillare in den Gleichgewichtskolben einströmen. Ein Rest der Ausgangsmischung wird zur Analyse zurückbehalten. Der im unteren Teile der Kapillare noch befindliche Rest an Flüssigkeit wird unter Vakuum herausdestilliert. Nach erneuter Wägung wird der Kolben in den Thermostaten gebracht. Man setzt ihn so ein, daß nur der Kapillarahn aus der Öffnung herausragt. Die Gleichgewichtseinstellung erfordert 2 bis 3 Stdn.

Zur Druckmessung verbindet man nun den herausragenden Teil der Kapillare mit dem Manostaten. Durch kurzes Öffnen läßt man ein wenig Flüssigkeit in den unteren Kapillarteil einfließen. Durch Preßluft steigert man den Druck im Manostaten solange, bis bei voll geöffnetem Hahn (*H*) weder Flüssigkeit ein- noch ausströmt. Die Übereinstimmung der einzelnen Druckmessungen beträgt ± 1 Torr. Der so ermittelte Druck bedarf noch einer Korrektur. Gleichsinnig mit dem Dampfdruck wirkt die im Kolben und Kapillare stehende Flüssigkeitssäule. Ihre Höhe und Dichte sind nicht genau festlegbar. Man berechnet daher die Korrektur zweckmäßig mit einem mittleren Wert über den gesamten Meßbereich. Die entgegengesetzt wirkenden Kapillarkräfte können im allgemeinen vernachlässigt werden. Der durch die Korrektur bedingte Fehler beträgt im ungünstigsten Falle ± 2 Torr.

Nachdem man den Gleichgewichtsdruck ermittelt hat, läßt man die flüssige Phase durch die Kapillare in ein leeres Vorratsgefäß ab. Die ersten Tropfen werden dabei verworfen. Während die heiße Flüssigkeit ausfließt, kühlt man, um Verdunstungsverluste zu vermeiden, das Substanzgefäß mit Aceton-Kohlensäure-Gemisch und beobachtet den Flüssigkeitsfaden in der Kapillare. Sobald dieser abreißt, das heißt alle Flüssigkeit ausgeflossen ist, schließt man den Hahn. Die entnommene flüssige Phase wird analysiert, der Kolben wiederum gewogen.

Aus den ermittelten Gewichten von Ausgangsmischung, Gleichgewichtsflüssigkeit und Dampf läßt sich in Verbindung mit den bekannten Molen-

brüchen die Zusammensetzung des Dampfes berechnen. Damit stehen sämtliche Gleichgewichtsdaten zur Verfügung.

Bei Systemen mit großen Dampfdruckdifferenzen der reinen Komponenten tritt noch eine weitere Schwierigkeit auf. Im Bereiche der leichter flüchtigen Komponente wird der Gehalt an schwerer flüchtiger Komponente im Dampf sehr klein. Mit der oben beschriebenen Differenzmethode würde daher der Fehler in diesem Gebiete stark anwachsen. Für das Gebiet $x' > 0,6$ wurde bei Systemen mit Anilin als schwerflüchtiger Komponente ein anderer Weg eingeschlagen: Nachdem man das Gesamtgewicht des Dampfes bestimmt hat, wird der Kolben geöffnet und der bei Zimmertemperatur kondensierte Dampf mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Der Kolben wird mehrmals mit Säure nachgespült. Man erfaßt so die gesamte Anilinmenge als Chlorhydrat, da der Partialdruck des Anilins bei Zimmertemperatur praktisch vernachlässigt werden kann. Das Anilin wird dann maßanalytisch bestimmt. Bei dieser Methode benötigt man nicht mehr Gewicht und Zusammensetzung des Ausgangsgemisches.

Analyse und Reinigung der Substanzen.

Die Molenbrüche der einzelnen Gemische wurden über die Brechungsindizes bestimmt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Brechungsindizes wurde durch Testgemische ermittelt. Zur Messung wurde ein *Pulfrich*-Refraktometer mit heizbarem Prisma verwendet. Als Lichtquelle diente eine Natriumdampflampe.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Anilins wurde das Anilinchlorhydrat nach *Riedel*³ mit einer eingestellten Bromid-Bromat-Lösung titriert.

Die Substanzen wurden, wie früher an anderer Stelle³ beschrieben, gereinigt. Die vorstehende Tabelle 1 gibt die Brechungsindizes im Vergleich mit neuen Literaturwerten.

Tabelle 1.

	$n_D^{20^\circ}$	
	exp.	Lit. ⁴
Benzol.....	1,50110	1,50115
Cyclohexan ...	1,42637	1,42630
Anilin	1,58619	1,58632

Fehlergrenzen.

Die Brechungsindizes ließen sich auf $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ Einheiten festlegen. Die Molenbrüche konnten damit unter Berücksichtigung eventueller Verdunstungsverluste mit einem Absolutfehler von 0,0005 bis 0,0007 bestimmt werden. Nach der Differenzmethode ergibt sich für die Dampfkonzentration ein Absolutfehler von $\pm 0,0015$ bis 0,002. Maßanalytisch ließ sich Anilin mit einem relativen Fehler von 1% bestimmen.

Die Temperatur wurde mit einem geeichten, in Zehntelgrade geteilten Thermometer gemessen. Die Schwankungen betrugen im Mittel $\pm 0,05^\circ \text{C}$, aber nie mehr als $\pm 0,1^\circ \text{C}$.

³ R. Riedel, Z. physik. Chem. 56, 243 (1906).

⁴ J. Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. New York. 1950.

Die Reproduzierbarkeit der Gewichtsbestimmung betrug ± 5 mg.

Bei der Druckmessung muß man berücksichtigen, daß das bei Zimmertemperatur entlüftete Gemisch noch Gasreste enthalten kann, die erst bei höheren Temperaturen entbunden werden. Dieser Fehler ist schwer abschätzbar. Aus der Reproduzierbarkeit der Messungen ergab sich ein mittlerer Fehler von $\pm 0,5\%$.

Prüfung der Apparatur.

Von dem System Benzol—Cyclohexan liegen gut übereinstimmende Literaturwerte^{5, 6} vor. Die isobaren Meßwerte wurden dynamisch erhalten. Die dynamische Methode liefert hier thermodynamisch konsistente Werte, da die Siedepunktsdifferenz der reinen Komponenten sehr gering ist (ca. $0,7^\circ\text{C}$). Das System Benzol—Cyclohexan eignete sich daher gut zur Prüfung der neuen Apparatur.

Um die isothermen Messungen mit den früheren isobaren Messungen vergleichen zu können, wurde die Temperatur von $79,5^\circ\text{C}$ als mittlere Temperatur zwischen den Siedepunkten der reinen Komponenten gewählt. Da der Druck bei isothermer Messung nur um ± 40 Torr von 760 Torr abweichen wird (abgeschätzt aus der Dampfdruckkurve der reinen Stoffe), und die Temperaturkorrektur der Aktivitätskoeffizienten innerhalb von $\pm 2^\circ\text{C}$ sehr gering ist, ist ein solcher Vergleich statthaft. Der Fehler wird weiterhin dadurch verringert, daß zum Vergleich die Verhältnisse der Aktivitätskoeffizienten benutzt werden. Das hierbei eingehende Verhältnis der Dampfdrucke der reinen Stoffe $\frac{p_{o_2}}{p_{o_1}}$ ist in diesem Temperaturintervall fast temperaturunabhängig.

Die Meßergebnisse wurden nach *Redlich* und *Kister*⁷ geprüft. Es wurden aus den relativen Flüchtigkeiten α die Verhältnisse der beiden Aktivitätskoeffizienten $\frac{f_1}{f_2}$ berechnet und gegen die Zusammensetzung der flüssigen Phase x' aufgetragen. Wie an anderer Stelle⁵ gezeigt wurde, ist unter den angeführten Bedingungen die Realgaskorrektur vernachlässigbar klein. Man kann daher für die Berechnung ansetzen:

$$\log \alpha + \log \frac{p_{o_2}}{p_{o_1}} = \log \frac{f_1}{f_2}. \quad (1)$$

Der Fehler durch die Vernachlässigung der Realgaskorrektur wird noch dadurch verkleinert, daß die Korrekturgrößen von gleicher Größenordnung sind und sich so herausheben. Man kann daher in diesem Falle auf die Druckmessung verzichten.

⁵ F. Woerner, Dissertation Tübingen (1953).

⁶ L. Sieg, Chem. Ing. Techn. 22, 322 (1950).

⁷ O. Redlich und A. T. Kister, Ind. Eng. Chem. 40, 345 (1948).

Tabelle 2.

(1) Benzol—Cyclohexan (2), 79,5° C.

x_1' (Flüss.)	x_1'' (Dampf)	rel. Flüchtigkeit	$\log \frac{f_1}{f_2}$
0,136	0,173	1,33	0,117
0,143	0,174	1,26	0,093
0,166	0,204	1,29	0,104
0,280	0,318	1,20	0,072
0,303	0,336	1,16 ₃	0,058
0,516	0,519	1,01 ₃	— 0,001
0,528 ₅	0,529	1,00 ₂	— 0,006
0,607	0,596	0,95 ₆	— 0,027
0,749	0,725	0,88	— 0,061
0,871 ₅	0,841	0,78	— 0,115
0,900	0,870	0,74	— 0,136

In Tabelle 2 sind die Meßpunkte zusammengestellt, die in Abb. 3 graphisch dargestellt sind. Die Genauigkeit der f_1/f_2 -Werte beträgt bei großen und kleinen Molenbrüchen der flüssigen Phase $\pm 2,5\%$, während sich im mittleren Konzentrationsbereich der Fehler auf $\pm 1\%$ verringert. Die Redlich-Kistersche Prüfung verlangt für konsistente thermodynamische Werte

$$\int_0^1 \left(\log \frac{f_1}{f_2} \right) dx' = 0. \quad (2)$$

Die durch die experimentellen Werte gelegte Kurve genügt dieser Forderung. Sie läßt sich durch die Gleichung

$$\log \frac{f_1}{f_2} = B(1 - 2x_1') + C[6x_1'(1 - x_1') - 1] + D(1 - 2x_1')[1 - 8x_1'(1 - x_1')] \quad (3)$$

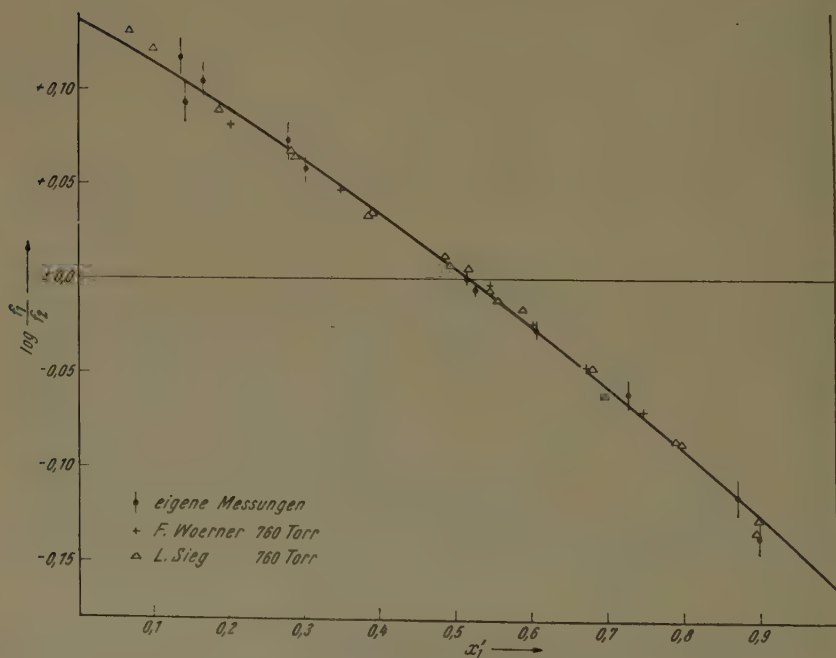


Abb. 3. (1) Benzol—Cyclohexan (2), 79,5° C.

Tabelle 3.

(1) Benzol—Anilin (3),
119,3° C.

x_1' (Flüss.)	x_1'' (Dampf)	p Torr (Gesamt- druck)
0,172 ₅	0,865	610
0,209	0,888	715
0,288	0,916	875
0,315	0,920	944
0,317	—	933
0,455	0,950	1209
0,472	0,952	1250
0,692	—	1640
0,714	0,977 ₄	1670
0,801	0,983 ₂	1817
0,802	—	1818
0,879	0,989 ₄	1957
0,893	0,990 ₅	1980

Tabelle 4.

x_1' (Flüss.)	f_1 Benzol	f_2 Anilin	$\log \frac{f_1}{f_2}$
0,172 ₅	1,46	1,00 ₃	0,163
0,209	1,41	1,01	0,143
0,288	1,32	1,03	0,107
0,315	1,30	1,06	0,088
0,455	1,19	1,09	0,036
0,472	1,18	1,11	0,026
0,714	1,06	1,38	— 0,115
0,801	1,03	1,47	— 0,156
0,879	1,01 ₂	1,62	— 0,205
0,893	1,00 ₇	1,66	— 0,217

mit den Konstanten $B = +0,149$,
 $C = +0,012$, $D = \pm 0$ darstellen.

Zum Vergleich sind in Abb. 3 auch
die Messungen von *L. Siegf*⁶ und *F. Woer-*

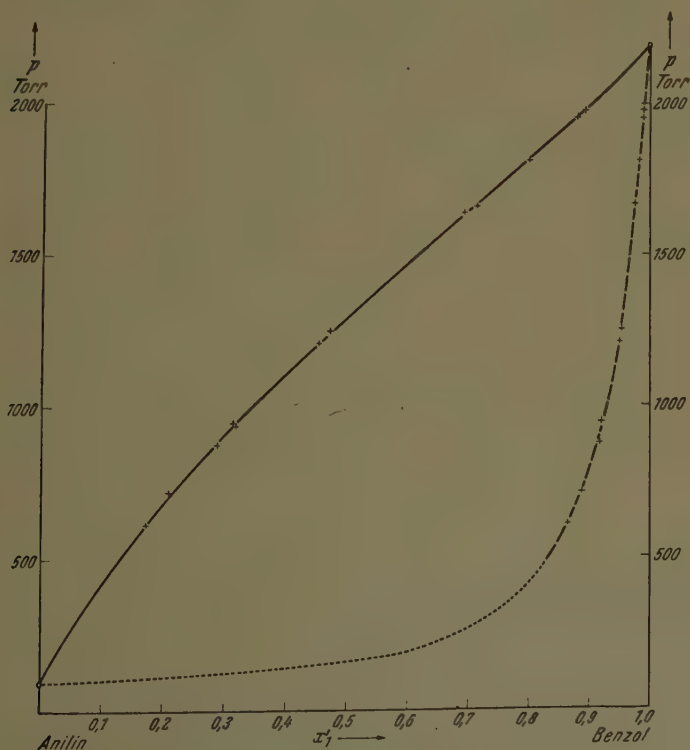


Abb. 4. (1) Benzol—Anilin (3), 119,3° C.

ner⁵ bei 760 Torr eingetragen. Der aus den Meßgenauigkeiten dieser Autoren berechenbare Fehler von f_1/f_2 beträgt ± 1 bis 1,5%. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, streuen jedoch die Meßwerte in gleicher Größenordnung wie die

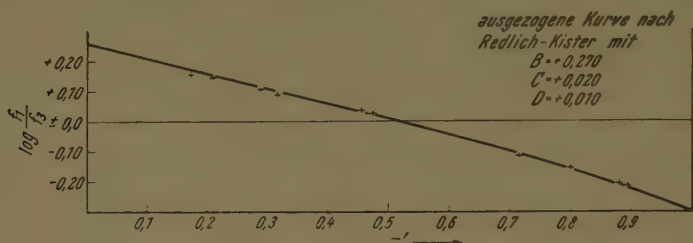


Abb. 5. (1) Benzol—Anilin (3), 119,3° C.

der vorliegenden Messung. Die Untersuchung zeigt, daß mit der beschriebenen Methode thermodynamisch konsistente Werte erhalten werden können.

Messungen am System Benzol—Anilin.

In Anwendung der Apparatur wurden mehrere Systeme mit einer schwerflüchtigen Komponente untersucht, von denen als Beispiel die Gleichgewichtsmessungen am System Benzol—Anilin bei 119,3° C herausgegriffen seien. Die Meßwerte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die

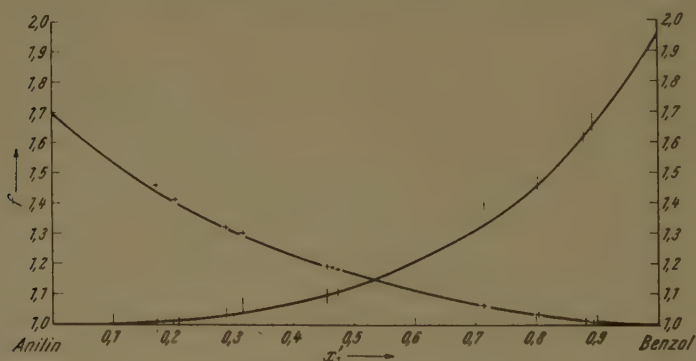


Abb. 6. (1) Benzol—Anilin (3), 119,3° C.

Dampfdruckkurve in Abb. 4 zeigt eine positive Abweichung von der idealen Geraden. Daß der Gesamtdruck auch bei dieser Temperatur noch maßgebend vom Partialdruck des Benzols beeinflusst wird, zeigt der bei sehr hohen Benzolkonzentrationen auftretende Wendepunkt. Aus den Meßdaten wurden unter Berücksichtigung der Realgaskorrektur² die Aktivitätskoeffizienten und deren Verhältnisse berechnet. Sie sind in Tabelle 4 und Abb. 5 und 6 dargestellt. Die Prüfung nach Redlich-Kister ergab auch bei diesem System thermodynamische Konsistenz. Die Meßwerte schmiegen sich innerhalb der Fehlergrenze der die Flächengleichheit erfüllenden Kurve an.

Zur Thermodynamik binärer Mischungen von Komponenten gleichen Molvolumens*.

I. Volumänderungen beim Mischen von 1,2,4-Trichlorbenzol—n-Hexan, Triäthylamin—Mesitylen, Brombenzol—Cyclohexan.

Von

F. Kohler und E. Rott.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. April 1954.)

Im Zuge eines umfassenden Arbeitsprogrammes über die thermodynamischen Funktionen solcher binärer Mischungen, die in genügender Näherung als streng regulär bezeichnet werden dürfen, werden für drei Systeme die Volumänderungen beim Mischen ΔV bei 15 und 25° C und die mittleren Ausdehnungskoeffizienten α zwischen 15 und 25° C mitgeteilt. Und zwar zeigt Brombenzol—Cyclohexan eine mit T abnehmende *Dilatation*, die beiden anderen Systeme zeigen mit T zunehmende *Kontraktion*.

Die Werte ΔV werden indirekt aus Dichtemessungen ermittelt. Besonderer Wert mußte auf die Herstellung genügend genau definierter Konzentrationen gelegt werden; ein hierfür geeignetes Spezial-Wägegglas wird beschrieben. Die Ergebnisse werden hinsichtlich ihres Absolutwertes im Sinne der *Prigogine*-schen Theorie besprochen; der Konzentrationsgang von ΔV wird an Hand von $\Delta V/x(1-x)$ -Diagrammen diskutiert.

I. Einleitung.

Die Theorie für das thermodynamische Verhalten von Mischungen (worunter hier immer binäre flüssige Mischungen von Nichtelektrolyten

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert, dessen Interesse und Förderung wir die Möglichkeit zur Durchführung unseres Arbeitsprogrammes allein verdanken und dessen Ratschläge uns entscheidend geholfen haben, sei diese erste Veröffentlichung zu seinem 60. Geburtstage in Verehrung gewidmet.

verstanden werden sollen) wurde in jüngster Zeit wesentlich ausgebaut¹⁻³. Um so empfindlicher macht sich der Mangel an genügend genauem experimentellem Vergleichsmaterial⁴ geltend. Solches Material zu liefern, ist Ziel unseres Arbeitsprogrammes, wobei uns folgende Gesichtspunkte besonders wesentlich erscheinen:

1. Die Komponenten müssen so gewählt werden, daß die untersuchten Systeme wenigstens einigermaßen dem *streng regulären* Modell⁵ entsprechen.

Gewisse Kompromisse sind hier natürlich unvermeidlich. So wird die Voraussetzung der Gleichheit der molekularen Kraftfelder der beiden Komponenten für größere Entfernungen als bis zu den nächsten Nachbarn einerseits sicher um so besser erfüllt sein, je idealer die Mischung sich verhält. Andererseits ist aber eine gewisse Abweichung von der Idealität erforderlich, um genügend große und damit genügend genau meßbare Mischungseffekte zu bekommen. Wir wählten daher immer eine Komponente mit einem permanenten Dipol; die dadurch verursachte Abweichung des molekularen Kraftfeldes von der zentralen Symmetrie nahmen wir bewußt in Kauf.

Dagegen hielten wir die Bedingung *gleichen Molvolumens* der beiden Komponenten möglichst genau ein. Denn alle Theorien liefern zum Molenbruch $x = 0,5$ *symmetrische* thermodynamische Funktionen, während die experimentell ermittelten Funktionen oft bedeutende Abweichungen von dieser Symmetrie zeigen. Solche Unsymmetrien werden allgemein im wesentlichen auf die *verschiedene Raumbeanspruchung* der beiden Komponenten^{6, 7} zurückgeführt, dürften aber auch zum Teil in *Orientierungseffekten* ihre Ursache haben⁸. Um ein klares Bild zu bekommen, schien es daher unerläßlich, von vornherein den aus der Ungleichheit der Molvolumina zu erwartenden Effekt auf ein Mindestmaß zu reduzieren.

Weitere Gesichtspunkte der Auswahl waren *methodischer* Art: Jeweils *eine* der beiden Komponenten sollte *schwer* flüchtig sein; die Mischungen sollten gut refraktometrisch zu *analysieren* sein.

2. Es erscheint wichtiger, von wenigen Systemen möglichst viele

¹ Disc. Faraday Soc. **15** (1953).

² E. A. Guggenheim, *Mixtures*. Oxford. 1952.

³ H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **205**, 247 (1951).

⁴ Vgl. die Zusammenstellung bei I. Prigogine und A. Bellemans, Disc. Faraday Soc. **15**, 92 (1953).

⁵ E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **148**, 304 (1935).

⁶ J. H. Hildebrand und R. L. Scott, *Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed. bes. S. 212. New York, 1950.

⁷ Für extreme Fälle vgl. die Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten nach P. Flory, J. Chem. Physics **9**, 660 (1941); **10**, 51 (1942).

⁸ Für starke Anisotropie der Kraftfelder der beiden Molekülsorten vgl. J. A. Barker, I. Brown und F. Smith, Disc. Faraday Soc. **15**, 142 (1953).

thermodynamische Eigenschaften genau durchzumessen, als bei einer Vielzahl von Systemen nur eine. Insbesondere erscheint es für einen Vergleich mit der Theorie wichtig, auch die thermodynamischen Funktionen für konstantes Volumen angeben zu können. Unser Arbeitsprogramm umfaßt daher folgende Messungen: *Dampfdrucke* — und damit die freie Zusatzenthalpie ΔG ; *Mischungswärmen* ΔH und *Volumänderungen* bei der Mischung ΔV ; ferner *spezifische Wärmen* c_p , *Ausdehnungskoeffizienten* α und *Kompressibilitäten* χ der Mischungen.

3. Es soll weder Zeit noch Mühe gespart werden, um den *Konzentrationsgang* aller thermodynamischen Funktionen genau festzulegen, besonders auch in den Grenzgebieten großer Verdünnung jeweils einer der beiden Komponenten. Dies erscheint um so wichtiger, als in früheren Arbeiten hier ein von den bisher entwickelten Theorien abweichendes Verhalten gefunden wurde^{9, 10}.

Diese erste Veröffentlichung berichtet über die Messungen von ΔV und α der drei Systeme:

I: 1,2,4-Trichlorbenzol-(1)—n-Hexan;

II: Triäthylamin-(1)—Mesitylen;

III: Brombenzol-(1)—Cyclohexan.

Die ΔV -Werte wurden für 15 und 25° C bestimmt; die α -Werte bedeuten mittlere Ausdehnungskoeffizienten zwischen diesen beiden Temperaturen. In Tabelle 1 sind die für die sechs Reinstoffe benützten Molgewichte angegeben. Ihnen sind die Sättigungsdrucke für 20° C in Torr¹¹, sowie die Kompressibilitäten χ beigelegt; letztere sind der Zusammenstellung von *D'Ans-Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 767, Berlin 1949, entnommen; sie gelten für 18° C; die Werte für 1,2,4-Trichlorbenzol und für Mesitylen sind geschätzt nach der adiabatischen Kompressibilität und den c_p/c_v -Werten ähnlich gebauter Verbindungen.

Tabelle 1. Molgewichte, Sättigungsdrucke (in Torr) und Kompressibilitäten (in Atm.^{-1}) der verwendeten Komponenten.

Substanz	M_i	P_i^{20}	χ_i^{18}
1,2,4-Trichlorbenzol....	181,455	0,3	~ 80
n-Hexan.....	86,172	120,3	150
Triäthylamin.....	101,189	52,4	?
Mesitylen.....	120,186	2,2	~ 85
Brombenzol.....	157,016	3,1	95,4
Cyclohexan.....	84,156	73,8	118

⁹ L. Ebert, H. Tschamler und F. Kohler, Mh. Chem. 82, 63 (1951).

¹⁰ Auf das eigenartige Grenzverhalten der Aktivitätskoeffizienten von n-Hexan in 1,2,4-Trichlorbenzol sowie der $\Delta V/x_1 x_2$ -Kurven von Triäthyl-

II. Experimentelle Methodik.

Die Volumänderung beim Mischen wurde nach

$$\Delta V = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{\text{Mischung}}} - (x_1 V_1 + x_2 V_2); \quad V_i = M_i / \rho_i \quad (1)$$

(x_i = Molenbruch der Komponente i , V_i = Molvolumen der Komponente i , M_i = Molgewicht der Komponente i , ρ_i = Dichte der Komponente i) in

direkt durch Bestimmen der Dichte ermittelt. Der Term $(x_1 V_1 + x_2 V_2)$ ist bei unseren Mischungen wegen $V_1 \approx V_2$ praktisch konzentrationsunabhängig; daher muß das mittlere Molgewicht der Mischung mit derselben prozentualen Genauigkeit angebbar sein, wie die Dichte ρ . Da wir für ρ eine Genauigkeit von 0,00001 anstreben, müssen also auch die Molenbrüche x_i auf 0,00001 bestimmt sein; nur bei System II kann wegen der geringeren Verschiedenheit der Molgewichte der beiden reinen Komponenten eine 2- bis 3mal größere Ungenauigkeit hingenommen werden.

1. Herstellung der Mischungen.

Zur Herstellung von Mischungen genügend sicher definierten Molenbruches diente ein Spezial-Wägegias (Abb. 1), das zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten ein Mischen im geschlossenen Gefäß gestattet. Nach Einwaage der schwerflüchtigen Komponente muß der Schliffdeckel D noch einmal geöffnet werden, um die flüchtige Komponente ein-

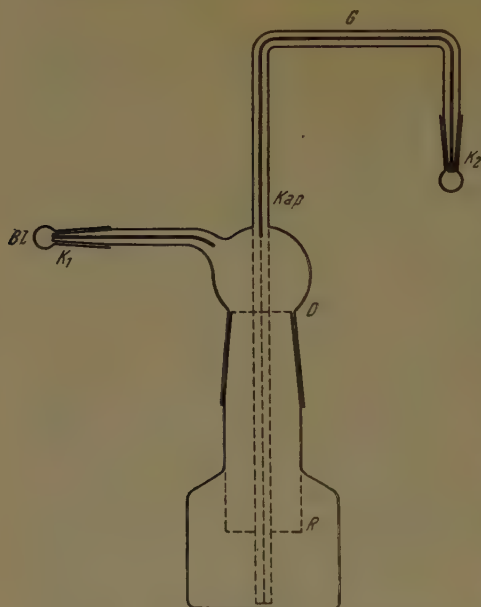


Abb. 1. Spezial-Wägegias zur Herstellung der Mischungen.

pipettieren zu können. Danach wird diese ausgewogen, dann durch Umschwenken des gesamten Wägegias die Mischung vollzogen — hierbei verhindert der Rand R ein Eindringen der Mischung in den Schliffverschluß — durch geeignete vorsichtige Manipulationen mit den Schliffkappen K_1 und K_2 wird nun der Rest Flüssigkeit aus der Kapillare Kap in das Wägegias gedrückt¹² und durch weiteres Umschwenken die Mischung vervollständigt.

Durch das Öffnen des Schliffdeckels D beim Einpipettieren der flüchtigen Komponente entsteht ein geringfügiger Verdampfungsverlust der schwer-

amin—Mesitylen wies *F. Kohler* bereits in einem Vortrag hin, der am 10. Oktober 1952 vor dem VÖCh. in Graz gehalten wurde [Vorbericht in Österr. Chem.-Ztg. 53, 263 (1952)].

¹¹ *A. Neckel* und *F. Kohler*, wird in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

¹² Wegen der bei der Mischung eintretenden Dampfdruckverminderung genügt meist eine kurze Öffnung der Schliffkappe K_2 , um den in der Kapillare verbliebenen Flüssigkeitsrest in die Mischung zu drücken.

flüchtigen Komponente, für den bei Mesitylen und Brombenzol 0,00015 g und bei 1,2,4-Trichlorbenzol 0,00005 g in Rechnung gestellt wurde. Diese Zahlen wurden empirisch ermittelt.

Außerdem müssen noch die im Dampfraum verbliebenen Substanzmengen berechnet und bei der Ausrechnung des Molenbruches berücksichtigt werden. Der Gesamtraum des Mischungsgefäßes beträgt etwa 48 ccm, wovon die eingewogenen Flüssigkeiten durchschnittlich 20 ccm wegnehmen. Die Berechnung erfolgt nach dem Gesetz für ideale Gase:

$$n_g = p_i \cdot v_g / R \cdot T.$$

(2)

n_g = Molzahl im Dampfraum, v_g = Dampfvolumen im Mischgefäß, T = Raumtemperatur in °K, p_i = Partialdruck der betreffenden Komponente in Torr, bei T° K und dem voraussichtlichen Molenbruch¹¹.

Einen Überblick über die Größe der Korrekturen vermittelt Tabelle 2.

Tabelle 2. Beispiel der Dampfraumkorrekturen für $T = 293^\circ$ K (zum Vergleich: Die Gesamtmolzahl betrug stets etwa 0,15).

Komponente	n_g bel	
	$x_i = 0,1$	$x_i = 0,9$
1,2,4-Trichlorbenzol	bleibt unberücksichtigt	
n-Hexan	0,000060	0,000206
Triäthylamin	0,000013	0,000085
Mesitylen	unberücksichtigt	0,000004
Brombenzol	unberücksichtigt	0,000005
Cyclohexan	0,000017	0,000112

Die Korrektur kann also im Molenbruch unter Umständen einige Einheiten der 4. Stelle ausmachen.

2. *Überführung der Mischungen in das Pyknometer.* Die fertige Mischung wird mit Hilfe eines bei *Bl* angesetzten Blasebalges durch den Galgen *G* in das Pyknometer gedrückt. Der Galgen *G* ist am Ende mit einem Schlift versehen, der in den Schliff der Birne *B*₁ des Pyknometers (vgl. Abb. 2) paßt. Die Überführung erfolgt unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der Mischung, also bei derjenigen Raumtemperatur, die in die Dampfraumkorrektur eingesetzt wird. Verdampfungsverluste bei der Überführung können sicher vernachlässigt werden.

3. *Dichtemessung im Pyknometer* (Abb. 2). Das aus Jenaer Glas (G 20) gefertigte Pyknometer faßt zirka 16 ccm. Die Kapillaren *q*₁ und *q*₂ mit gleichem Durchmesser von 0,67 mm sind mit je 2 Marken im Abstand von etwa 5 mm versehen. Innerhalb dieses Abstandes können die lichten Weiten der Kapillaren als konstant angesehen werden. Die Birnen *B*₁ und *B*₂ (Volumen einer Birne je 0,5 ccm) gestatten die Ausdehnung der Flüssigkeit (wenn etwa die Raumtemperatur im Waagzimmer über der Meßtemperatur liegt), ohne daß die Schliffverschlüsse benetzt werden und die Flüssigkeit durch diese hindurch verdampfen kann; außerdem läßt sich aus *B*₁ und *B*₂ etwa darin verbliebene Flüssigkeit durch vorsichtiges Austupfen vollständig entfernen. Mit dieser Pyknometerform wurden System I ganz, III zum größten Teil gemessen. System II und die restlichen Meßpunkte von System III wurden mit Pyknometern gemessen, deren Birnen anders gestaltet waren

(Abb. 3). Hier entstanden Meßfehler dadurch, daß etwas Flüssigkeit in der Birne hängen bleiben und nicht wie beim Typ Abb. 2 entfernt werden konnte.

Die Pyknometer wurden mit rauchender Salpetersäure gereinigt, mit Leitfähigkeitswasser und schließlich mit Aceton ausgespült. Die Mischung wird in ein trockenes gewogenes Pyknometer bis über die beiden oberen Marken eingefüllt; dann wird das Pyknometer in einen Wasserthermostat

gehängt (Temperaturschwankungen mit einem $0,01^\circ$ -geteilten *Beckmann*-Thermometer kontrolliert, geringer als $\pm 0,003^\circ$). Durch vorsichtiges Austupfen mit Krepp-Papier wird soviel Flüssigkeit entfernt, daß sich die Menisken in beiden Kapillaren zwischen den oberen und unteren Marken befinden. Außerdem werden die Innenwände der Birnen B_1 und B_2 durch Austupfen sorgfältig getrocknet. Dann wird das Pyknometer mit ungefetteten Schliffstopfen verschlossen.

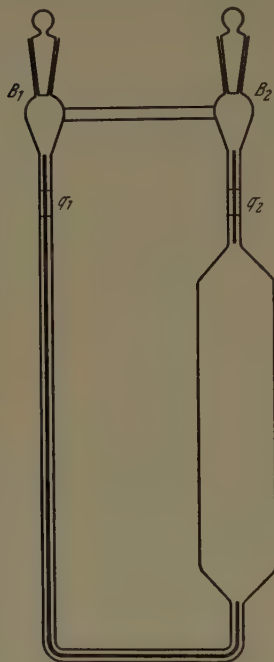


Abb. 2. Pyknometer mit verbesserter Birnenform.

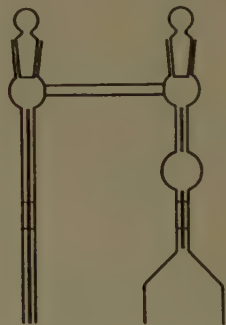


Abb. 3. Ursprüngliche, minder geeignete Birnenform.

Nach etwa $\frac{1}{2}$ Std. Wartezeit (zum vollständigen Temperatúrausgleich) werden mit einem Kathetometer die Abstände der Flüssigkeitsmenisken von den unteren Marken gemessen und diese Abstände addiert (Abstandssumme = Δa). Es wurde ein Kathetometer der Firma C. Baker, London, verwendet, dessen Ablesegenauigkeit $\pm 0,02$ mm betrug. Die Mittelwerte aus drei Messungen wurden verwendet. Nach Feststellung der Abstandssumme wird das volle Pyknometer gewogen.

Zur Eichung des Pyknometers wurden für 15 und 25°C ($\pm 0,05^\circ$) Eichkurven aufgenommen, und zwar wurde die Abhängigkeit des Volumens von der Abstandssumme Δa festgestellt. Von jeder Kurve wurden fünf Punkte bestimmt. Als Eichflüssigkeit diente entgastetes Leitfähigkeitswasser, dessen Dichte nach den Tabellen von *Landolt-Börnstein*¹³ eingesetzt wurde. Die Eichkurven ändern sich mit der Temperatur entsprechend der Ausdehnung des Glases.

¹³ 5. Aufl., S. 74. Berlin. 1923.

4. *Durchführung der Wägungen.* Das trockene Mischgefäß wird mit einem weichen Lederlappen gut abgerieben und 30 Min. vor der Wägung in die Waage gestellt. Während des Einwägens der Komponenten wird das Gefäß nur mit dem Lederlappen angefaßt.

Das Pyknometer wird mit Krepp-Papier abgetrocknet, ebenfalls mit dem Lederlappen abgerieben und 30 Min. in der Waage stehen gelassen. Bestimmungen mit benetzten Schliffverschlüssen wurden verworfen.

Die Wägungen wurden auf einer Halbmikrowaage von *Starke und Kammerer* (Genauigkeit $\pm 0,00003$ g) mit einem in sich geeichten Gewichtsatz ausgeführt. Jede Wägung muß auf den luftleeren Raum bezogen werden. Hierbei genügt es nicht, ein mittleres Luftgewicht einzusetzen; es müssen vielmehr die Schwankungen von Raumtemperatur und Barometerstand berücksichtigt werden¹⁴. Bei System I wurde dementsprechend das Luftgewicht aus der Raumtemperatur und aus den Angaben der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik, Wien, Hohe Warte, für Barometerstand und Wasserdampfpartialdruck berechnet. Bei den Systemen II und III — bei deren Messung uns die Bedeutung dieser Schwankungen des Luftgewichtes noch nicht bewußt war — konnten nur Näherungswerte nachträglich eingesetzt werden; die Fehler bei diesen Systemen sind demnach etwas größer (vgl. Fehlerdiskussion).

5. *Verwendete Substanzen.* 1,2,4-Trichlorbenzol von der BASF, Ludwigshafen¹⁵, wurde sehr langsam fraktioniert kristallisiert und über Natriumsulfat p. a. aufbewahrt; Schmp. = $17,0^{\circ}\text{C}$. — *n*-Hexan von der Shell-Austria A. G. in Wien¹⁶, wurde nochmals fraktioniert destilliert und über Na aufbewahrt; $n_D^{20} = 1,37485$. — Triäthylamin von der Österr. Stickstoffwerke A. G., Linz¹⁷, wurde ebenfalls fraktioniert destilliert und über fester Kalilauge aufbewahrt; $n_D^{20} = 1,40025$. — Mesitylen, Brombenzol und Cyclohexan stammen von der BASF, Ludwigshafen¹⁵. Mesitylen wurde bei vermindertem Druck fraktioniert destilliert und über Natriumsulfat aufbewahrt; $n_D^{20} = 1,49720$. Brombenzol wurde ebenfalls unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert und über fester Natronlauge aufbewahrt; $n_D^{20} = 1,55990$. Cyclohexan wurde mit rauchender Schwefelsäure ausgeschüttelt, fraktioniert destilliert und über Na aufbewahrt; $n_D^{20} = 1,42630$, Schmp. = $6,3^{\circ}\text{C}$.

III. Meßergebnisse.

Eine wiederholte Dichtebestimmung der Reinstoffe ist unerlässlich, vor allem weil eine merkbare Dichteänderung der Reinstoffe während einer Meßreihe — das ist während 3 bis 4 Wochen — trotz der verhältnismäßig großen Reinheit der verwendeten Substanzen und ihrer chemischen Stabilität nicht ausgeschlossen werden kann. Tabelle 3

¹⁴ G. Roeder, Chem. Ing. Techn. 25, 497 (1953).

¹⁵ Herrn Dir. Dr. W. Reppe möchten wir auch hier für die Überlassung der Substanzen unseren ergebensten Dank aussprechen.

¹⁶ Wir sind der Shell Austria A. G. in Wien für die Beschaffung des weitgehend gereinigten *n*-Hexans außerordentlich verpflichtet.

¹⁷ Für die Überlassung des Triäthylamins schulden wir der Österr. Stickstoffwerke A. G., Linz, sehr viel Dank.

bringt Mittelwerte der Dichten und der Molvolumina der verwendeten Komponenten (Fehlerdiskussion siehe IV).

Tabelle 3. Dichten und Molvolumina der verwendeten Komponenten bei 15 und 25° C.

Substanz	ρ_{15}	ρ_{25}	V_{15}	V_{25}
1,2,4-Trichlorbenzol ...	1,45997	1,44804	124,287 ₁	125,310 ₈
n-Hexan	0,66431	0,65530 ₇	129,716 ₈	131,498 ₈
Triäthylamin	0,73234	0,72290	138,172	139,976
Mesitylen	0,86885	0,86048	138,327	139,673
Brombenzol	1,50189	1,48841	104,545	105,493
Cyclohexan.....	0,78307 ₈	0,77369 ₆	107,469	108,771

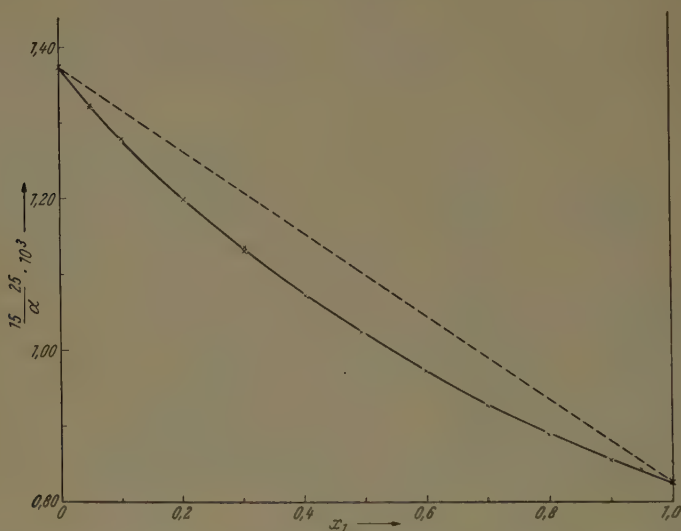


Abb. 4. Mittlere Ausdehnungskoeffizienten zwischen 15 und 25° C von System I.

Hierbei bezieht sich der 15°-Wert von 1,2,4-Trichlorbenzol auf die unterkühlte Flüssigkeit. Diese Bestimmung ist ohne Schwierigkeit ausführbar, da diese Substanz ohne Animpfen erst bei einer Unterkühlung von mehreren Graden kristallisiert.

In den nachfolgenden drei Tabellen 4, 5 und 6 sind wiedergegeben: die Volumänderungen beim Mischen (ΔV), die für die Diskussion wichtigen Werte $\Delta V/x(1-x)$ (vgl. auch Abb. 5, 6, 7) und die mittleren Ausdehnungskoeffizienten der Systeme I, II und III. Die Ausdehnungskoeffizienten von I zeigt Abb. 4; die α -Werte von II und III sind ebenfalls *unter-additiv*, doch ist die Unteradditivität immer schwächer ausgeprägt.

Tabelle 4. ΔV (ccm/Mol), $\Delta V/x(1-x)$ und α von System I
(Kontraktion).

x_1 (Molenbruch Trichlorbenzol)	$-\Delta V$		$-\Delta V/x_1 x_2$		$\frac{15}{\alpha} \cdot 10^3$
	15° C	25° C	15° C	25° C	
0,00000	—	—	—	—	1,374
0,04788	0,169	0,207	3,72	4,54	1,321
0,04834	0,176	0,210	3,81	4,56	1,323
0,10203	0,352	0,409	3,84	4,47	1,279
0,20316	0,595	0,690	3,68	4,26	1,197
0,30221	0,738	0,852	3,50	4,04	1,130
0,30349	0,754	0,862	3,57	4,08	1,134
0,40459	0,802	0,920	3,33	3,82	1,071
0,49485	0,808	0,923	3,23	3,69	1,023
0,59928	0,732	0,838	3,05	3,49	0,972
0,70096	0,616	0,705	2,94	3,36	0,927
0,80021	0,449	0,514	2,81	3,22	0,888
0,89953	0,240	0,275	2,66	3,04	0,855
0,94849	0,124	0,138	2,54	2,83	0,843
1	—	—	—	—	0,824

 Tabelle 5. ΔV (ccm/Mol), $\Delta V/x(1-x)$ und α von System II
(Kontraktion).

x_1 (Molenbruch Triäthylamin)	$-\Delta V$		$-\Delta V/x_1 x_2$		$\frac{15}{\alpha} \cdot 10^3$
	15° C	25° C	15° C	25° C	
0,00000	—	—	—	—	0,973
0,05873	0,065	0,075	1,18	1,35	0,986
0,11882	0,125	0,133	1,19	1,27	1,007
0,19582	0,182	0,200	1,15	1,27	1,026
0,29626	0,232	0,255	1,12	1,22	1,057
0,40113	0,266	0,298	1,11	1,24	1,085
0,45838	0,271	0,302	1,09	1,22	1,105
0,57414	0,271	0,297	1,11	1,21	1,147
0,58328	0,270	0,306	1,11	1,26	1,143
0,67114	0,241	0,268	1,09	1,22	1,178
0,82067	0,176	0,194	1,20	1,32	1,234
0,88074	0,127	0,141	1,21	1,34	1,257
0,90951	0,087	0,104	1,06	1,28	1,264
0,94100	0,064	0,071	1,16	1,28	1,281
0,97065	0,033	0,033	1,15	1,15	1,296
1	—	—	—	—	1,305

IV. Fehlergrenzen und Meßgenauigkeit.

Da verschiedene Fehler in Meßmethodik und Berechnung erst während der Durchführung der Meßreihen erkannt und ausgeschaltet wurden, ist es notwendig, jedes System gesondert zu besprechen.

Tabelle 6. ΔV (ccm/Mol), $\Delta V/x_1 x_2$ und $\frac{15}{\alpha} \frac{25}{25}$ von System III (Dilatation).

x_1 (Molenbruch Brombenzol)	+ ΔV		+ $\Delta V/x_1 x_2$		$\frac{15}{\alpha} \frac{25}{25} \cdot 10^3$
	15° C	25° C	15° C	25° C	
0,00000	—	—	—	—	1,212
0,04390	0,075	0,072	1,78	1,72	1,197
0,04403	0,069	0,065	1,63	1,54	1,195
0,08992	0,140	0,138	1,71	1,69	1,184
0,13262	0,192	0,187	1,67	1,62	1,167
0,19485	0,243	0,236	1,55	1,50	1,146
0,29284	0,298	0,287	1,44	1,39	1,113
0,38017	0,308	0,297	1,31	1,26	1,085
0,47444	0,300	0,287	1,20	1,15	1,053
0,55628	0,280	0,267	1,13	1,08	1,030
0,65408	0,235	0,228	1,04	1,01	0,995
0,75485	0,175	0,164	0,95	0,89	0,971
0,84876	0,116	0,108	0,90	0,84	0,945
0,91931	0,062	0,058	0,87	0,82	0,928
0,91971	0,066	0,061	0,90	0,83	0,926
0,96377	0,032	0,029	0,92	0,84	0,916
0,96419	0,032	—	0,92	—	—
0,96467	0,031	0,027	0,91	0,79	0,915
1	—	—	—	—	0,906

System I. Die Werte für die Dichten der Reinstoffe in Tabelle 3 sind Mittelwerte aus je drei Bestimmungen, die untereinander keine größeren Differenzen als 0,000005 aufweisen (das ist also $\pm 0,000003$).

Der Fehler in der Bestimmung der Dichte setzt sich aus folgenden Einzelfehlern zusammen: Korrektur auf den luftleeren Raum (Genauigkeit des Luftgewichtes $\pm 0,000002$, entsprechend einer Unsicherheit im Druckwert von $\pm 0,3$ Torr und in der Raumtemperatur von $\pm 0,3^\circ \text{C}$); Kathetometerablesung von $\pm 0,02$ mm; Temperaturschwankung im Thermostaten von $\pm 0,003^\circ \text{C}$; Wägefehler von $\pm 0,00003$ g.

Der Fehler im Molenbruch setzt sich zusammen aus dem Wägefehler, der Ungenauigkeit der Verdampfungskorrektur, welche wir mit 3% einsetzen, und der Unsicherheit der Korrektur für die Verdampfung der schwerflüchtigen Komponente, welche wir mit 30% einsetzen. Der Fehler bei der Korrektur auf den luftleeren Raum ist hingegen im Molenbruch zu vernachlässigen.

Das maximale Ausmaß der genannten Fehler, in Dichte, Molenbruch und ΔV ausgedrückt, ist in Tabelle 7 zusammengestellt.

Der Fehler im Ausdehnungskoeffizienten enthält den doppelten Fehler der Dichtebestimmung; da sich die Dichte über 10° um etwa 1% ändert, muß man also den prozentuellen Fehler in der Dichte mit etwa 200 multiplizieren.

System II. Hier variierten die Dichten der Reinstoffe während der Dauer der Messungen (etwa 1 Monat), und zwar bei Triäthylamin um 0,003%, bei Mesitylen um 0,008%. Für die Berechnung wurden die Dichten linear interpoliert. Da die Interpolation mit 10% Fehler behaftet sein kann, muß

ein zusätzlicher Fehler in den Reinstoffdichten bei diesem System von $\pm 0,000006$ (im Mittel) angesetzt werden.

Die Schwankungen des Luftgewichtes wurden erst nachträglich berücksichtigt; da zum Zeitpunkt der Messungen die Wetterlage sehr stabil war, ist das Luftgewicht dennoch auf $\pm 0,000010$ genau. Es wurde ein ungenaueres Kathetometer verwendet ($\pm 0,1$ mm) und die Temperatur im Thermostaten konnte um $\pm 0,015^\circ$ schwanken. Im übrigen gelten dieselben Angaben wie für System I.

System III. Die Dichte beider Komponenten änderte sich im Laufe der Meßreihe um $0,005\%$. Wegen des möglichen Fehlers bei der linearen Interpolation sind die Reinstoffdichten mit einem zusätzlichen Fehler von $\pm 0,000005$ behaftet.

Die Nichtberücksichtigung der Schwankungen des Luftgewichtes verursacht eine Unsicherheit in dessen Angabe von $\pm 0,000022$.

Im übrigen gelten dieselben Angaben wie für System I.

Tabelle 7. Die maximalen Meßfehler bei den Systemen I, II und III und ihre Ursachen.

Ursachen	System I			System II			System III		
	$x_1 = 0,05$	0,50	0,95	0,05	0,50	0,95	0,05	0,50	0,95
A. Reinstoffdichten (ausgedrückt in $\varrho \cdot 10^6$)	3			9			8		
B. Dichtefehler (ausgedrückt in $\varrho \cdot 10^6$)									
a) Luftgewicht	2			10			22		
b) Kathetometerablesung .	1			5			1		
c) Temperaturschwankungen	3			15			3		
d) Wägefehler	2			2			2		
	8			32			28		
C. Molenbruchfehler (ausgedrückt in $x \cdot 10^6$):									
a) Wägefehler	1	1	3	2	1	1	1	1	3
b) Verdampfungskorrektur	2	15	5	1	3	1	1	6	2
c) Verdampfungderschwerflüchtigen Komponente	1	0	0	1	1	3	3	1	1
	4	16	8	4	5	5	5	8	6
D. Summe der unter A, B, C angeführten Fehler, ausgedrückt in ΔV :									
1. In $\text{cm/Mol} \cdot 10^4$	15	27	19	45	46	46	41	44	42
2. In % von ΔV	1	0,3	1,5	8	2	8	6	1,5	10
E. Fehler in den Ausdehnungskoeffizienten in %	0,16			0,64			0,56		

Meßgenauigkeit. Die durchschnittlichen Fehler können zu $1/3$ bis $1/2$ der angegebenen maximalen Fehler angenommen werden. Allerdings können nicht faßbare Fehler dazukommen, so bei System II und zum Teil auch noch bei System III Fehler durch Hängenbleiben von Flüssigkeitsresten in den Birnen der alten Pyknometer (vgl. Abb. 3). Diese dürften für die stark herausfallenden Punkte verantwortlich sein. Sieht man davon ab, so beträgt die erzielte Meßgenauigkeit bei System I $\pm 0,001$ ccm/Mol, bei System II und III $\pm 0,003$ ccm/Mol in ΔV ; dieser Wert wird auch im mittleren Konzentrationsbereich durch den glatten Kurvenverlauf (vgl. besonders Abb. 5) bestätigt, doch vermindert sich die Reproduzierbarkeit unserer Messungen aus uns noch unbekannten Gründen im Bereiche großer Verdünnung einer der beiden Komponenten.

V. Diskussion der Meßergebnisse.

Da eine vollständige Diskussion erst nach Vorliegen der übrigen thermodynamischen Größen möglich ist, beschränken wir uns hier auf einen Vergleich unserer Meßwerte zu den Vorhersagen von *Prigogine*^{18, 19} Zellmodell und auf einige qualitative Bemerkungen hinsichtlich des Konzentrationsganges der Volumänderung beim Mischen.

1. Vergleich mit der Theorie von Prigogine.

Die Erweiterung des Zellmodells auf Mischungen¹⁸ ermöglichte es erstmals, eine Volumänderung beim Mischen vorherzusagen. Die von *Prigogine* und *Mathot* angegebenen Endformeln sind Näherungen, die bei größeren Differenzen der Verdampfungswärmen der beiden Komponenten unbrauchbar werden. Wir benutzen deswegen folgende Gleichung:

$$\frac{\Delta V/V}{x_1 x_2} = 1,639 k T / A_{22} \cdot \frac{-2 \theta (1 + \delta) - \delta^2 + 2 \theta \delta x_1}{(1 + \delta) (1 + \delta x_1 + 2 \theta x_1 x_2)} \quad (3)$$

Aus (3) erhält man für *kleine* Werte von δ unter Anwendung der Beziehung $1/(1 + \delta) \cong 1 - \delta$ die von *Prigogine* und *Mathot* angegebenen Formeln. Die Symbole haben dieselbe Bedeutung:

ΔV = Volumänderung beim Mischen,

V = kann angenähert dem Mittel aus den Molvolumina der beiden reinen Komponenten gleichgesetzt werden,

$N_L \cdot A_{ii} = 0,678 \cdot L_i'$ (L_i' = molare Verdampfungswärme der Komponente i),

$\delta = (A_{11} - A_{22})/A_{22}$,

$\theta = 1/A_{22} \{A_{12} - (A_{11} + A_{22})/2\}$, wobei $A_{12} = \sqrt{A_{11} \cdot A_{22}}$ gesetzt ist.

Die für L_i' eingesetzten Werte gibt Tabelle 8.

¹⁸ I. *Prigogine* und V. *Mathot*, J. Chem. Physics **20**, 49 (1952).

Tabelle 8. Verwendete Werte für die molaren Verdampfungs-enthalpien (in kcal) (25° C).

Substanz	Trichlorbenzol	Hexan	Triäthylamin	Mesitylen	Brombenzol	Cyclohexan
L_i'	11,74	7,47	8,32	10,94	10,34	7,66

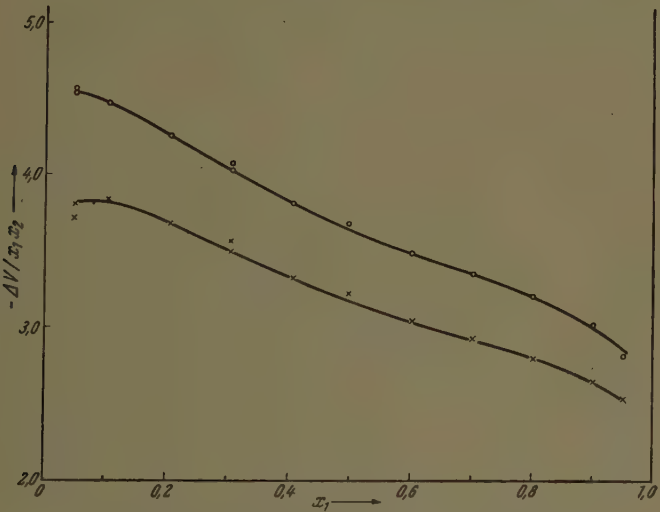


Abb. 5. $\Delta V/x_1 x_2$ für 15° (x) und 25° C (o) von System I.

Daraus ergeben sich folgende Formeln für $\Delta V/x_1 x_2$ (für 25° C):

$$\Delta V/x_1 x_2 =$$
$$\text{System I} = -1,72 (1 + 0,135 x_1)/(1 + 0,571 x_1 - 0,056 x_1 x_2),$$
$$\text{System II} = -0,50 (1 - 0,086 x_1)/(1 - 0,239 x_1 - 0,016 x_1 x_2),$$
$$\text{System III} = -0,59 (1 + 0,102 x_1)/(1 + 0,350 x_1 - 0,026 x_1 x_2).$$

Man erkennt daraus, daß die *Prigoginesche* Theorie das *Vorzeichen* und die *Größenordnung* von ΔV bei System I und II *richtig* wiedergibt, den *Absolutwert* allerdings um etwa den Faktor 2,5 zu *klein*. Berücksichtigung der schwach verschiedenen Größen der Moleküle der beiden Komponenten von System I im Sinne der Theorie von *Prigogine* und *Bellemans*¹⁹ würde den theoretischen ΔV -Wert um etwa 20% erhöhen. Bei System II dürfte $A_{12} > \sqrt{(A_{11} A_{22})}$ sein, entsprechend einer geringen Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem tertiären Stickstoff des Triäthylamins und den durch Hyperkonjugation gelockerten Wasser-

¹⁹ Disc. Faraday Soc. 15, 80 (1953).

stoffatomen der Methylgruppen des Mesitylens²⁰. Bei Zugrundelegung eines korrigierten Wertes für Δ_{12} dürfte sich der theoretische ΔV -Wert ebenfalls um etwa 20% erhöhen. Danach erscheinen die Werte der *Prigogineschen Theorie* um den Faktor 2 zu klein. Der Konzentrationsgang wird bei System I von der Theorie in großen Zügen richtig wiedergegeben. Dagegen ist die Temperaturabhängigkeit von ΔV sowohl bei System I als auch bei System II etwa dreimal so stark wie nach der Theorie zu erwarten wäre.

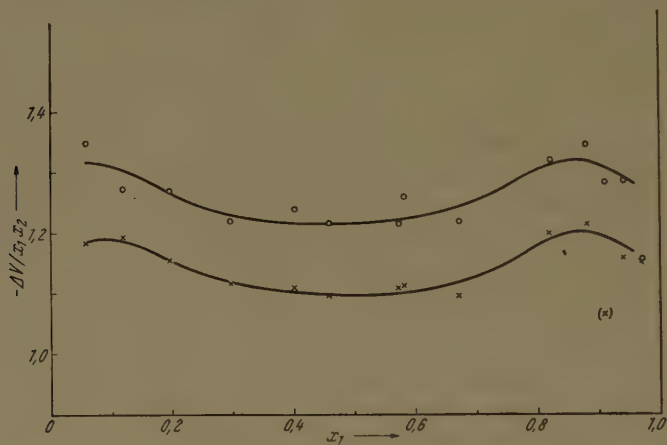


Abb. 6. $\Delta V/x_1 x_2$ für 15° (x) und 25° C (o) von System II.

Die Tatsache, daß die Theorie für System III ein falsches Vorzeichen in ΔV liefert, kann nicht als Argument gegen die Theorie verwendet werden, da auch andere Anzeichen²⁰ dafür sprechen, daß sich bei System III schon Orientierungseffekte bemerkbar machen. Im Gegensatz zu den übrigen Komponenten besitzt Brombenzol neben seinem Dipolmoment rein gestaltlich eine Vorzugsrichtung, nämlich die Valenzrichtung aromatischer Kern—Brom, während Cyclohexan die bekannten Isomeriemöglichkeiten aufweist.

2. Besprechung des Konzentrationsganges von $\Delta V/x_1 x_2$ (vgl. Abb. 5, 6, 7).

Wir halten die Darstellung der Quotienten, integrale Mischungsgrößen geteilt durch das Produkt der Molenbrüche, aufgetragen gegen einen Molenbruch, für die übersichtlichste Grundlage jeder Diskussion. Denn unter der Voraussetzung, daß der Mischungseffekt im wesentlichen die Vervielfachung einer Einheitsreaktion darstellt, nämlich der Bildung

²⁰ F. Kohler und A. Neckel, wird in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

zweier ungleichartiger Nachbarpaare aus je einem gleichartigen Nachbarpaar beider Komponenten, zeigt ein solches Diagramm entweder die Konzentrationsabhängigkeit der Einheitsreaktion oder die Abweichung des Bruchteiles der ungleichartigen Nachbarpaare vom Wert $2 x_1 x_2$.

Die starke Variation der $\Delta V/x_1 x_2$ -Werte bei System I und III kann nur als eine Konzentrationsabhängigkeit der Einheitsreaktion gedeutet werden. Es liegt nahe, zu vermuten, daß die Einheitsreaktion, also die Einheitsvolumenänderung bei der Bildung ungleichartiger Nachbarpaare

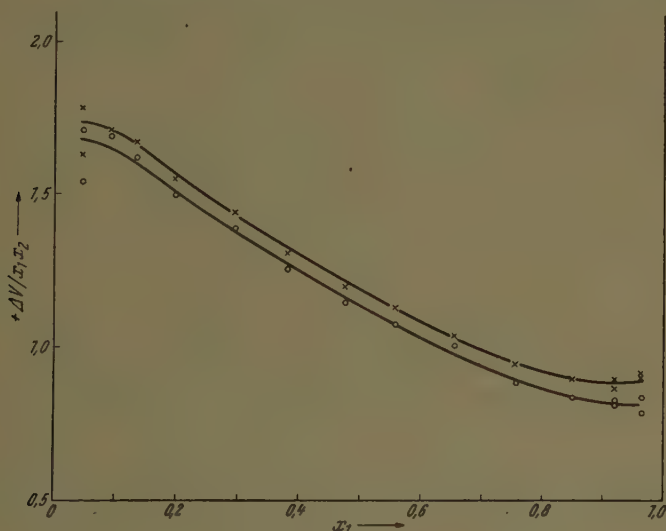


Abb. 7. $\Delta V/x_1 x_2$ für 15° (x) und 25° C (o) von System III.

aus gleichartigen, um so größer ist, je größer die Kompressibilität der entstehenden Mischung ist. Bei System I entspricht tatsächlich das Verhältnis der Kompressibilitäten der reinen Komponenten etwa dem Verhältnis der $\Delta V/x_1 x_2$ -Werte in den beiden Grenzgebieten. Bei System III variiert $\Delta V/x_1 x_2$ stärker als die Kompressibilitäten; hier machen sich offenbar die erwähnten Orientierungseffekte ebenfalls bemerkbar. Die Symmetrie des Systems II erscheint im Sinne dieser Diskussion als zufällig, man sollte nach den sicher geringeren Kompressibilitäten auf der mesitylenreichen Seite eine schwächere Kontraktion erwarten.

Alle drei Systeme zeigen eine leichte Durchkrümmung der $\Delta V/x_1 x_2$ -Kurven zu kleineren Absolutwerten bei mittleren Konzentrationen. Da alle Systeme endotherm sind, erklärt sich dies zunächst mit einer negativen Abweichung des Bruchteiles des ungleichartigen Nachbarpaares vom Werte $2 x_1 x_2$ im Sinne der streng regulären Mischung. Der Grad der

Durchkrümmung entspricht aber nur bei System I dieser Erklärung. Bei System II und III ist die Durchkrümmung so stark, daß zusätzliche Effekte verantwortlich sein müssen.

Zuletzt wollen wir das besondere Verhalten von System I und II bei kleinen Konzentrationen einer der beiden Komponenten vermerken. Die in den $\Delta V/x_1 x_2$ -Kurven angedeuteten Maxima stehen in Parallele zu den von L. E. und Mitarb.^{21, 22} gefundenen Maxima in den $\Delta H/x_1 x_2$ -Kurven und zu dem in einer früheren Arbeit⁹ geschilderten flachen Einlauf der Aktivitätskoeffizienten in den Henryschen Grenzwert. Arbeiten zur genaueren Festlegung der $\Delta V/x_1 x_2$ -Kurven in den Randkonzentrationen sind im Gange, wir werden später über diese Verhältnisse ausführlicher berichten.

²¹ L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer und F. Kohler, Mh. Chem. 81, 551 (1950).

²² L. Ebert, H. Tschamler und H. Wächter, Mh. Chem. 81, 562 (1950).

Ein Beispiel für die Vergrößerung der Geschwindigkeit einer Phasenumwandlung durch Bestrahlung*.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Müller und E. Schmid.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. Mai 1954.)

Durch rasche Abkühlung einer Schmelze oder eines Dampfes von elementarem Schwefel wird der sogenannte plastische Schwefel erhalten. Er stellt eine Mischung zweier Modifikationen (S_λ und S_μ) dar, von denen die eine CS_2 -löslich, die andere unlöslich ist. Mit der Zeit erhärtet der plastische Schwefel, wobei als Endprodukt schließlich kristalliner rhombischer Schwefel erhalten wird. Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist um so kleiner, je größer das Temperaturgefälle beim Abschrecken war und je niedriger die Lagerungstemperatur der unterkühlten Schmelze ist. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt der plastische Schwefel während 24 Stdn. fast unverändert; eine vollständige Umwandlung in α -Schwefel kann mehrere Jahre dauern. Eine Beschleunigung erfährt die Umwandlung durch Anwesenheit von Lösungsmitteln (z. B. NH_3 , Alkohol, Brom), durch Erhitzen, durch Druck und Zug, ferner durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen und auch durch ultraviolette Strahlen¹.

Nachstehend berichten wir über einige Versuche, die Umwandlungsgeschwindigkeit durch Bestrahlung mit Quanten und Korpuskeln zu verändern. Zunächst konnten wir das schon vor 20 Jahren von G. Wassermann und dem einen von uns gefundene und in der Folge wiederholt beschriebene^{2, 3, 4} Ergebnis der Röntgenbestrahlung erneut bestätigen.

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Für entsprechende Literaturhinweise vgl. Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Schwefel Teil A, Lieferung 3. Verlag Chemie.

² J. J. Trillat und J. Forestier, C. r. acad. sci., Paris 192, 55 (1931).

³ P. Mondain-Monval, Ann. chim. 3, 45 (1935).

⁴ S. R. Das, Indian J. Phys. 12, 163 (1938).

Abb. 1 a zeigt in 23facher Vergrößerung einen Faden plastischen Schwefels, der in seinem Mittelteil einer 2stündigen Röntgenbestrahlung (Cu-Antikathode, 30 kV, 20 mA) ausgesetzt war. Der bestrahlte Teil ist kristallisiert, während die Umgebung amorph und durchscheinend geblieben ist. Außerdem ist der Faden an der kristallisierten Stelle eingeschnürt in Übereinstimmung mit der Zunahme der Dichte durch die Kristallisation (D des rhomb. Schwefels 2,06 gegenüber 1,88 des plastischen).

Völlig analog zur Wirkung der Röntgenstrahlen liegt die von γ -Strahlen. Als Strahlungsquelle verwendeten wir ein Ra-Präparat von 100 mC



Abb. 1 a bis d. Bestrahlte Fäden aus plastischem Schwefel (Vergr. = 23). a Mitte des Präparats, röntgenbestrahlt, b linke Hälfte, γ -bestrahlt; Präparat nach der Bestrahlung gedehnt, c in der linken Hälfte α -bestrahlt, d in der linken Hälfte β -bestrahlt.

Stärke. Der Schwefelfaden befand sich in 0,5 cm Abstand von der Strahlungsquelle; durch geeignete Abschirmung wurde dafür gesorgt, daß nur etwa ein 5 mm langer Teil des plastischen Schwefels bestrahlt wurde. Abb. 1 b zeigt am Beispiel der anschließend gedehnten Probe die in dem bestrahlten Teil durch 4stündige Strahleneinwirkung erfolgte Kristallisation durch den Unterschied in der Dehnbarkeit.

Die Wirkung von α -Strahlenbeschuß auf die Kristallisation des plastischen Schwefels geht aus Abb. 1 c hervor. Als Quelle der α -Strahlen wurde Polonium verwendet, das aus einer RaD-Lösung elektrolytisch abgeschieden, abdestilliert und im H_2 -Strom auf ein mit flüssiger Luft gekühltes Palladiumblech niedergeschlagen worden war. Die Stärke des Präparats betrug 20 mC, die Bestrahlungsdauer 2 Stdn. Abschirmung durch eine Al-Folie bewirkte, daß nur ein Teil des Schwefelpräparats

α -bestrahlt wurde. Die Abbildung läßt deutlich die Begrenzung der kristallisierten Zone als Schnitt des Strahlenkegels mit der zylindrischen Probe erkennen.

Schließlich ist in Abb. 1d noch die keimbildende Wirkung von β -Strahlen gezeigt. Eine solche wurde schon vor langem bei durch Sublimation erhaltenen Schwefeltropfen beschrieben⁵. Als β -Strahler verwendeten wir radioaktiven Phosphor von 75 mC Stärke, der als Phosphorsäure in ein Quarzschiffchen niedergeschlagen war. Die Belichtungszeit betrug 8 Std.

Auf breiter Basis hat kürzlich B. Stech⁶ nach Strukturänderungen an Kristallen durch Beschuß mit α -Teilchen (Radon, 80 bis 100 mC) gesucht. Überwiegend ergaben sich keine Veränderungen. Es betrifft dies Kristalle, die mit starker Bindung in stabilen Atom- oder Ionengittern kristallisieren. Bei einer zweiten Stoffgruppe führt der α -Beschuß zu Gitterstörungen, zur Verkleinerung kohärenter Kristallbereiche oder sogar zu makroskopisch sichtbarem Zerfall. Es sind dies Stoffe, die in Molekülgittern mit schwachen *van der Waalsschen* Bindungskräften kristallisieren. Schließlich wurde bei α -bestrahltem amorphem Selen entgegengesetztes Verhalten, ein Übergang in die stabile hexagonale Modifikation beobachtet, ein Befund, zu dem unsere Beobachtungen am plastischen Schwefel in Analogie stehen. Wie beim amorphen Selen wird auch bei ihm eine Unterkühlung aufgehoben und zwar sowohl durch Einstrahlung von Korpuskeln als auch von Quanten. Gemeinsam in der Wirkung der verschiedenen verwendeten Strahlungen ist die Ionisation im durchstrahlten Volumen. Dies legt die Annahme nahe, daß es diese Ionisierung ist, die den Übergang in die stabile Modifikation beschleunigt.

Dem Radiuminstitut der Österreichischen Akademie der Wissenschaften sind wir für freundliche Unterstützung durch Überlassung geeigneter Strahlungsquellen sehr zu Dank verbunden.

⁵ L. Frischauer, C. r. acad. sci., Paris 148, 1251 (1909).

⁶ B. Stech, Z. Naturforsch. 7 a, 175 (1952).

Über die vermutliche Struktur des Autoxydationsvorganges in unbelichtetem wäßrigem System.

Bemerkungen zum Mechanismus der Autoxydation von
Jodion und von Sulfit.

Von

E. Abel.*

(Eingelangt am 27. Jan. 1954.)

Es wird darauf hingewiesen, daß der in einer vorausgegangenen Publikation für die Autoxydation von Ferroion entwickelte Mechanismus nicht auf diesen speziellen Fall beschränkt sein dürfte, sondern daß ihm, soweit unbelichtete Systeme in Frage kommen, allgemeinere Bedeutung zuzukommen scheint. Dieser Autoxydationsmechanismus wird demgemäß an anderen Beispielen recht verschiedenartigen Charakters, der Autoxydation von Jodion und von Sulfit, erneut diskutiert.

Nicht ohne einiges Zögern gebe ich den nachfolgenden Ausführungen obige umfassende Überschrift. Läßt sich überhaupt Autoxydation in unbelichtetem System¹ in ihrer schier unbegrenzten Vielfältigkeit in die Enge einer allgemein gültigen Struktur zwingen? Folgt Oxydation mittels Sauerstoffs einer einheitlichen Gesetzmäßigkeit, trotz der großen Mannigfaltigkeit in Art und Chemismus des sich oxydierenden Partners? Kann ohne Rücksicht auf letzteren von „Mechanismus der Autoxydation“¹ — zumindest was wäßriges System betrifft — gesprochen werden?

Diese Fragen sind um so berechtigter, als quantitatives kinetisches Material über Autoxydationsprozesse, wie ich kürzlich gelegentlich meiner Bemerkungen zum Verlaufe der Ferroion-Autoxydation² näher ausführte, in überraschend spärlichem Ausmaße vorliegt, in eigenartigem Gegensatz zu der an qualitativen oder halb-quantitativen Beobachtungen

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Die vorliegenden Ausführungen beziehen sich, wie der Titel zum Ausdruck bringt, durchwegs allein auf Dunkelreaktionen; im folgenden wird dieser Hinweis der Kürze halber nicht zugesetzt.

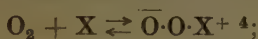
² Mh. Chem. 85, 227 (1954).

überaus reichen Literatur über diesen Gegenstand³. Überblicken wir aber diese spärlichen kinetischen Messungen, so scheint sich mir in der Tat ein Mechanismus zu eröffnen, dessen *Struktur* in seinen entscheidenden Schritten Unabhängigkeit aufweist von der Natur des Partners, mag dieser auch so verschiedenartig sein wie etwa Ferroion, Jodion, Sulfit.

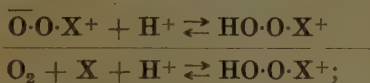
I.

Diese *Struktur* des Autoxydationsvorganges kennzeichnete ich in meiner oben angeführten Publikation dahin, daß *das oxydierende O₂-Molekül zum Elektron-Empfänger wird unter gleichzeitiger Anlagerung an den Elektron-Sender*.

Wird mit X dieser letztere bezeichnet, so wäre in Verfolg der hier vertretenen Anschauung der erste einsetzende Schritt der O₂-Reduktion:

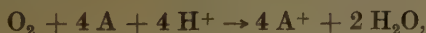


im Falle anschließender H⁺-Reaktion weiterhin:



hierbei möge das Doppelpfeilsymbol ($\rightleftharpoons$) alle Ausmaße der Links-Rechts-Reaktion symbolisieren, von praktisch ausschließlicher Einseitigkeit ($\rightarrow$) bis zu praktisch eingestelltem Gleichgewicht ($\rightleftharpoons$). Letzterenfalls wird lediglich die Folgereaktion geschwindigkeitbestimmend mit dem Partner $\overline{\text{O}}\cdot\text{O}\cdot\text{X}^+$ bzw. $\text{HO}\cdot\text{O}\cdot\text{X}^+$ in seiner Gleichgewichtskonzentration. Die zwischenzeitlich gebildeten Radikale O^- , $\text{OH}^\cdot$, eventuell auch $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{HO}_2^\cdot$ führen die Oxydation weiter und zu Ende.

Soweit X unmittelbarer Bruttopartner des betreffenden Autoxydationsvorganges ist (X = A):



liegt ersichtlicherweise bereits im einsetzenden Schritt dessen — zumindest partielle — Oxydation vor. Bevorzugt indessen — um diesen

³ Diese Bemerkung soll selbstverständlich in keinerlei Weise die Bedeutung berühmter Arbeiten verringern, die nunmehr vor bald einem Vierteljahrhundert über Autoxydation erschienen sind; man denke vor allem an F. Habers Vortrag, Naturwiss. 19, 450 (1931), und an den in wissenschaftlicher und experimenteller Richtung nachhaltigen Impuls, der von diesen Überlegungen ausgegangen ist.

⁴ Die Art der Eingliederung des Sauerstoffes erinnert an jene, die insbesondere von H. J. L. Bäckström unter Annahme des Bestandes thermischer Kettenreaktionen entwickelt worden ist [J. Amer. Chem. Soc. 49, 1960 (1927); 51, 90 (1929); Medd. Vetensk. Akad. Nobel Inst. 6, Nr. 15, 16, 17 (1927); Trans. Faraday Soc. 24, 601 (1928); Z. physik. Chem., Abt. B 25, 122 (1934); Naturwiss. 22, 170 (1934)].

etwas losen Ausdruck zu gebrauchen — gegenüber A in Reaktion mit O_2 scheint recht allgemein *Hydroxylion* zu sein ($X = OH^-$), *sofern dessen Konzentration nicht allzu gering ist*. Seine Umsetzung mit O_2 schaltet der Oxydation von A die Reaktionslinie vor:

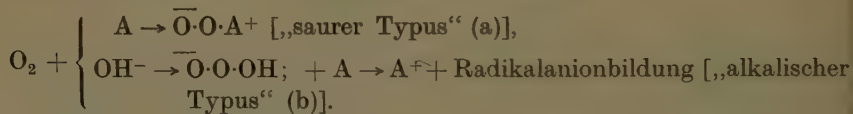


fallweise gefolgt von weiterer OH^- -Einwirkung:



wobei bezüglich des Doppelpfeilzeichens das vorhin Gesagte gleicherweise gilt. Erst ein *Folgeschritt* oxydiert A; führt die OH^- -Umsetzung zu Gleichgewichten (K , bzw. K'), so ist allein dieser Folgeschritt geschwindigkeitsbestimmend, mit dem Gleichgewichtsprodukt — der Konzentration $K p_{O_2} [OH^-]$ bzw. $K' p_{O_2} [OH^-]^2$ — als Partner⁵.

In *allgemeiner* Fassung werden mithin in wäßrigem unbelichteten System Parallelwege der Autoxydation vorliegen:



Der letztgenannte Weg ist in weitem Bereiche der vorherrschende; er kennzeichnet sich in dem wohlbekannten Autoxydationsbestreben oxydabler *schwach* saurerer, neutraler oder alkalischer wäßriger Systeme; in Autoxydation von Ferroion scheinen, allerdings unter sehr verschiedenen Aciditätsbedingungen, beide Wege vorzuliegen, in seinem Effekte hervortretend ist der „*alkalische* Typus“; zwei Beispiele von vorherrschend „*sauerem* Typus“ — (a) — seien im folgenden etwas ausführlicher behandelt, Oxydation durch Sauerstoff von Jodion und von Sulfid.

II.

Über den Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff von Jodion zu Jod.

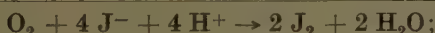
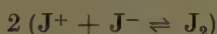
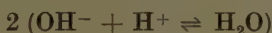
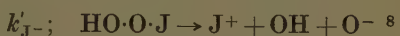
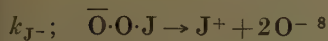
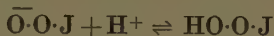
Solcher Mechanismus hat an maßgeblichen Forderungen den Bedingungen zu entsprechen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Acidität ansteigt und die Oxydation durch das Oxydationsprodukt Jod — proportional der Wurzel aus seiner (tatsächlichen) Konzentration — autokatalytisch beschleunigt wird.

Es war der erstgenannte Effekt, der mich seinerzeit⁶ mit einigem Widerstreben nötigte, dem Mechanismus eine *trimolare* Reaktion —

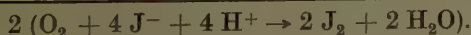
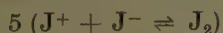
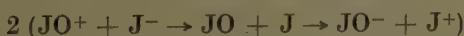
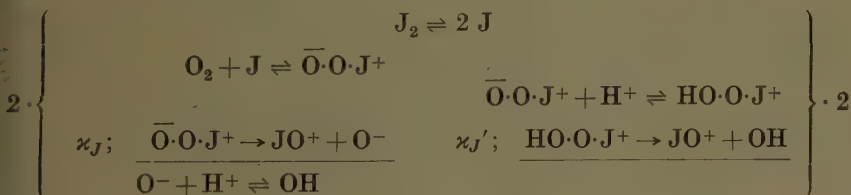
⁵ Siehe die in Anm. 2 zitierte Abhandlung.

⁶ Mh. Chem. 83, 818 (1952).

$O_2 + J^- + H^+ \rightarrow J + HO_2$ — einzuverleiben⁷, die als solche wohl möglich, aber gewiß nicht sehr wahrscheinlich ist. Legt man indessen dem Mechanismus die vorhin erörterten Oxydationswege zugrunde, und zwar — in Hinblick auf die hier in Betracht kommende Oxydation in erheblich stark saurer Lösung — den Typus (a), so schließt dieser — fallweise — beschleunigenden Einfluß von H^+ -Ion ein, so daß Zuflucht zu trimolarer Umsetzung entfällt. Ich stelle im folgenden die Reaktionslinien nach Typus (a) zusammen:



hierzu der Parallelweg⁹:



⁷ Siehe meine bezüglichen Ausführungen l. c., S. 824. — Bei dieser Gelegenheit sei ein Versehen richtiggestellt; auf S. 820 ist in k_2 der Faktor $(J_2)^{1/2}$, der ersichtlicherweise in der vorausgehenden Zeile herausgehoben ist, wegzulassen.

⁸ Die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionslinien sind unterstrichen.

⁹ In der Entwicklung der Details ist naturgemäß eine gewisse Willkür nicht vermeidlich.

Zusammenziehung der Gleichgewichtskonstanten und Geschwindigkeitskoeffizienten führt, wie man leicht erkennt, zu der in ihren Hauptzügen empirisch bestätigten Geschwindigkeitsbeziehung:

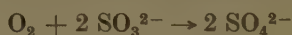
$$-\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = p_{\text{O}_2} \left\{ (k_1 + k_2 [\text{H}^+]) [\text{J}^-] + (\kappa_1 + \kappa_2 [\text{H}^+]) \sqrt{\frac{(\text{J}_2)}{[\text{J}^-]}} \right\}^{10}.$$

Bei hinreichender Acidität ist k_1 gegenüber k_2 zu vernachlässigen¹¹, und Gleiches mag auch für κ_1 gegenüber κ_2 gelten, doch liegt diesbezüglich nicht hinreichendes Versuchsmaterial vor.

III.

Über die vermutliche Struktur des Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff von Sulfit zu Sulfat.

Zu diesem Gegenstand hatte ich vor einiger Zeit Überlegungen publiziert¹², welche versuchten, an Hand der, wie es scheint, sehr sorgfältigen, wenn auch recht spärlichen Ergebnisse, die *E. C. Fuller* und *R. H. Crist*¹³ in ihren kinetischen Untersuchungen erhalten hatten, dem Problem näher zu kommen, welcher Weg es nun wäre, auf dem sich die in ihrer Bruttoform so einfache Umsetzung



vollziehe, ein Problem, das trotz der ungewöhnlich reichen Literatur auf diesem Gebiete¹⁴ der Lösung in der Zukunft harrt: Gewinnung kinetischer Beziehungen, die in diesem merkwürdigen System hinreichend weite Gebiete der Konzentration und Zusammensetzung umfassen, ist zur Zeit durchaus nicht erreicht, und auch in vorliegender Notiz kann höchstens ein Schritt in der angedeuteten Richtung erblickt werden; in einer folgenden Publikation wird gezeigt werden, ob und wie weit dieser Schritt den Beobachtungen gerecht zu werden vermag.

Ausgehend von einem Mechanismus¹⁵, der mir den Verlauf der Oxydation durch Sauerstoff zu kennzeichnen schien, gelangte ich damals zu Zusammenhängen, die sich mit den *Fuller-Crist*-schen Daten gut vereinbar zeigten, allerdings unter der Voraussetzung, daß die „Ord-

¹⁰ Unter der Voraussetzung der Gegenwart dauernd überschüssigen Jodids, so daß $[\text{J}_2] \doteq \text{prop.} \frac{(\text{J}_2)}{[\text{J}^-]}$, wobei (J_2) die analytische Konzentration von Jod bedeutet. — Eckige Klammerung bedeutet hier wie im folgenden die tatsächliche Konzentration.

¹¹ Siehe Abb. 2 der zitierten Publikation.

¹² Mh. Chem. 82, 815 (1951).

¹³ J. Amer. Chem. Soc. 63, 1644 (1941).

¹⁴ Ich zähle weit über 100 einschlägige Arbeiten innerhalb eines Zeitraumes von etwa 55 Jahren; siehe die Literaturübersicht l. c., Anm. 1.

¹⁵ Mh. Chem. 82, 39, 547 (1951).

nung“ in bezug auf p_{O_2} zwischen 1 und 0,5 gelegen sei¹⁶, also Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Sauerstoffdruck nicht vorläge. In bezug auf diese Frage ließ mich die Literatur zunächst im Stiche, schließlich aber konnte ich in eine japanische Arbeit¹⁷ Einsicht nehmen, aus der auf solche Proportionalität wohl geschlossen werden kann¹⁸. Andererseits machte in dieser Richtung eine inzwischen versuchte Verfeinerung des mutmaßlichen O_2 -Oxydationsmechanismus¹⁹ den Weg frei, und so seien diesem wichtigen Prozesse der Überführung von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff, dem seinerzeit insbesondere *Haber* und seine Schule weitgehendes Interesse entgegenbrachten, nochmals einige Überlegungen gewidmet.

Das wohl eigenartigste Kennzeichen dieser Oxydation ist der experimentell sichergestellte Befund, daß bei konstanter Gesamtkonzentration — $(SO_3^{2-}) + (HSO_3^-)$ — an „Sulfit“ ihre Geschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Acidität ein *Maximum* aufweist. Es sei daran erinnert, daß dieses Maximum nicht etwa eine seichte Erhebung einer mehr oder minder flach verlaufenden $[H^+]$ - v -Kurve ist, sondern der Scheitelpunkt einer die Reaktionsgeschwindigkeit v als Funktion von $[H^+]$ wiedergebenden Kurve, die beiderseits, sowohl für große als für kleine Beträge von $[H^+]$, gegen Reaktionsgeschwindigkeit null konvergiert. Dies ist besonders scharf aus Versuchsreihen *Reinders*²⁰, dieses ausgezeichneten Experimentators, zu ersehen, die in Hinblick auf ihre charakteristischen Ergebnisse hier reproduziert seien²¹ (Tabelle 1).

Ein solch merkwürdiger Verlauf²² gibt der Vermutung Raum, daß hier eine Geschwindigkeitsbeziehung vorwaltet, der zufolge gewissermaßen das Produkt „aus gleichzeitiger Azidität und Alkalität“, das heißt das Produkt $[SO_3^{2-}][HSO_3^-]$ maßgeblich ist.

¹⁶ Siehe Fußnote 10a in der in Anm. 12 zitierten Arbeit.

¹⁷ *Susumu Miyamoto, Tetsuo Kaya und Akira Nakata*, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A 1, Nr. 2, 125 (1931).

¹⁸ Beobachtungen, wonach sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfit-oxydation innerhalb gewisser Grenzen vom Sauerstoffdruck wenig oder nicht abhängig erwies [siehe z. B. A. Titoff, Z. physik. Chem. 45, 641 (1903)], ließen in der Tat zunächst einen mit der Variation von p_{O_2} nicht Schritt haltenden Gang der Oxydationsgeschwindigkeit vermuten, doch scheinen solche Beobachtungen auf Gegenwart von Inhibitoren (*F. Haber*, l. c.) und Katalysatoren beschränkt zu sein und dürften für reine Sulfitlösungen außer Betracht bleiben können.

¹⁹ Mh. Chem. 85, 227 (1954).

²⁰ *W. Reinders und S. I. Vles*, Rec. trav. chim. Pays-Bas 44, 249 (1925)

²¹ Die vorausgehend zitierte Publikation, S. 255 u. 256, Tabelle 5 u. 6, Abb. 1 und 2; auf Abwesenheit jeglicher Verunreinigungen wurde mit besonderer Sorgfalt geachtet.

²² Dieser hat auch im Lichte der Annahme eines thermischen Kettenmechanismus im Sinne der Voraussetzung der Beteiligung von HSO_3^- und

Tabelle 1²³. $p_{02} = 1 \text{ Atm.}; 25^\circ \text{C.}$

Phosphatpuffer		Azetatpuffer		Katalysatoren			
				Cu ²⁺ -Spuren ²⁴ plus KCN ²⁵		Cu ²⁺ -Spuren ²⁴ plus Glycerin	
pH	π ²⁶	pH	π	pH	π	pH	π
4,4	2,0	4,4	2,5	3,3	0,5	4,4	12
6,4	41,5	5,5	15	4,4	28	6,0	44
6,9	47,0	5,7	21	6,0	80	6,4	59
8,0	63,5	8,4	70	6,4	88	6,9	53
10,9	76,5	12,5	4	6,9	81	7,4	27
11,4	54,5			7,4	63	8,0	17
12	2,0			7,6	50		
				8,0	27,5		
				9,6	4,6		

Nun führt der Mechanismus der Oxydation (Autoxydation) durch Sauerstoff, wie er sub I dieser Ausführungen entwickelt ist, und wie ein solcher sich an Ferroion in bikarbonathaltigem und wohl auch in saurem System bewährt hat — zu letzterem System ist die Analogie besonders auffallend —, in der Tat zu der vermuteten Produktbeziehung²⁷, und zwar bei Ansatz gemäß Autoxydationstypus (a):

SO₃²⁻ am Reaktionsgeschehen die Diskussion erheblich beeinflusst (*H. J. L. Bäckström*). Späterhin schienen indessen empirische Ergebnisse — infolge irrtümlicher Auffassung dieser letzteren (siehe *E. Abel*, l. c.) — dieser Ansicht so sehr zu widersprechen, daß geradezu der gegenteilige Standpunkt vertreten wurde (*E. C. Fuller* und *R. H. Crist*, l. c.), Bisulfit (HSO₃⁻-Ion) sei durch Sauerstoff überhaupt nicht oxydabel.

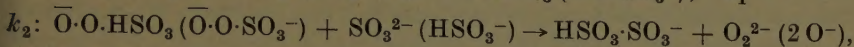
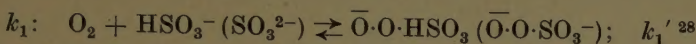
²³ In Kurvenform werden die betreffenden Daten auch von *H. J. L. Bäckström* (l. c.) herangezogen.

²⁴ Um die verzögernde Wirkung der negativen Katalysatoren Zyankalium und Glycerin zu kompensieren, wurde sonst verwendetes „Leitfähigkeitswasser“ mit gewöhnlichem destilliertem Wasser vermischt, wobei letzteres nach bekannter Erfahrung dem System offenbar minimale Kupferspuren zuführte.

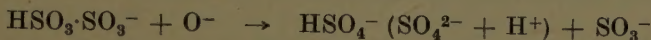
²⁵ Es scheint mir durchaus möglich, daß die verzögernde Wirkung von KCN im Sinne vorliegender Ausführungen durch die HSO₃⁻ aufbrauchende Umsetzung $\text{HSO}_3^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{HCN}$ bedingt sein könnte, indem HCN eine etwa 100mal schwächere Säure ist als HSO₃⁻ [$K_{\text{HCN}} = 4,79 \cdot 10^{-10}$ (18° C); *H. T. S. Britton* und *R. A. Robinson*, *Trans. Faraday Soc.* 28, 531 (1932)]; HSO₃⁻ in „neutraler“ Sulfitlösung mag von Hydrolyse und/oder sonstigen azidifizierenden Einflüssen (CO₂) herrühren.

²⁶ π ist der Prozentsatz an Sulfit, oxydiert während der ersten 10 Minuten; die Sulfitkonzentration ist an der betreffenden Stelle nicht angegeben, doch ist der vorangehenden Beschreibung zu entnehmen, daß der Gehalt an Sulfit 0,01 molar gewesen war.

²⁷ Bei gleichzeitiger Proportionalität zu p_{02} .



„unendlich schnell“ gefolgt — in *schematischer* Darstellung und bei Ausschluß weiterer, Geschwindigkeit mitbestimmender Schritte — von den Umsetzungen:



Unter Beschränkung der Anschrift lediglich auf Umsetzung zwischen den „ungeklammerten“ Molgattungen führt dieser Ansatz zur Geschwindigkeit der Autoxydation:

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{SO}_4^{2-})}{dt} &= 2k_2 [\bar{\text{O}}\cdot\text{O}\cdot\text{HSO}_3] [\text{SO}_3^{2-}] \\ &= 2k_2 \frac{k_1 p_{\text{O}_2} [\text{HSO}_3^-] [\text{SO}_3^{2-}]}{k_1' + k_2 [\text{SO}_3^{2-}]}, \end{aligned}$$

mit dem Produkt $[\text{HSO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]$ als wesentlich bestimmende Größe.

Es sei betont, daß, wie demnächst näher dargelegt werden soll, die angeführten Reaktionslinien das *Gesamtbild* der Autoxydation von Sulfit *nicht* erschöpfend wiederzugeben erlauben, diese aber gewissermaßen den Kern des Reaktionsgeschehens darstellen dürften.

Eine wesentliche Stütze der entwickelten Struktur scheint mir darin zu liegen, daß sie unmittelbar über *Dithionsäure* — bzw. eines ihrer Dissoziationsprodukte — führt, über jene Säure, die bei Oxydation von SO_2 (Sulfit, Bisulfit, schwefelige Säure) durch nahezu jedes Oxydationsmittel — mit oder ohne begleitende Schwefelsäurebildung — primär entsteht²⁹, und die bekanntlich auch in der Kettentheorie *Habers* — im Rahmen des Chemismus des Kettenträgers — eine erhebliche Rolle gespielt hat. Auch gibt diese Formulierung eine Deutung für die vielen verschiedenartigen und oft einander widersprechenden Befunde, die die Literatur über Sulfitoxydation durch Sauerstoff aufweist; im Hinblick auf die Rolle von HSO_3^- sind reproduzierbare Verhältnisse auf diesem Gebiete offenbar bloß unter besonderen Voraussetzungen zu erreichen: entweder unter genauest bekannten und verifizierten Aziditätsbedingungen oder aber bei sorgfältigem Ausschluß aller azidifizierenden Faktoren; „reine, neutrale“ Sulfitlösungen dürften schon allein mit Rücksicht auf ihre Hydrolyse kein geeignetes Objekt sein zur Bloßlegung des Autoxydationsverlaufes.

Eine ergänzende Diskussion ist in Vorbereitung.

²⁸ Die k 's mögen sich auf die Reaktionen zwischen den „ungeklammerten“ Molgattungen beziehen.

²⁹ Siehe hierüber z. B. *Don M. Yost* und *H. Russell jr.*, *Systematic Inorganic Chemistry*, S. 358. New York: Prentice-Hall, Inc. 1944.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. —
Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Gallnovsky, Wien IX, Währinger Straße 38.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

	Seite
Castelliz, L., W. De Sutter und F. Halla. Über den Zerfall der Wüstit-Phase	487
Derkosch, J., H. Jansch, R. Leutner und F. X. Mayer. Zum Nachweis des Schädlingbekämpfungsmittels E 605	684
Gutmann, V. Untersuchungen in Arsentrichlorid III. Dissoziationskonstante einiger Elektrolyte in wasserfreiem Arsentrichlorid	491
Hayek, E., und E. Schnell. Hydroxyperchlorate zweiwertiger Metalle und ihre Lösungen	472
Hüttig, G. F., H. Sales und O. Staufenberger. Zur Kinetik und Thermodynamik der Zermahlungsvorgänge. I	588
Jantsch, G. †, J. Homayr und F. Zemek. Über niederwertige Thoriumverbindungen	526
Knappwost, A. Schmelzentropie und Widerstandsverhältnis am Schmelzpunkt einiger mehrwertiger Metalle	548
Kohler, F., und E. Rott. Zur Thermodynamik binärer Mischungen von Komponenten gleichen Molvolumens. I	703
Kortüm, G., und H.-J. Freier. Eine einfache statische Methode zur Messung von Partialdrucken binärer Flüssigkeitsgemische	693
Kratky, O., und A. Sekora. Neues Verfahren zur Herstellung von blendestreufungsfreien Röntgenkleinwinkelaufnahmen. II	660
Müller, H., und E. Schmid. Ein Beispiel für die Vergrößerung der Geschwindigkeit einer Phasenumwandlung durch Bestrahlung. (Kurze Mitt.)	719
Nowotny, H., und A. Wittmann. Zeolithische Alkaligermanate	558
Pass, F., und A. Schram. Gasumlaufpumpe für Laboratorien	673
Schauenstein, E., und G. M. Perko. Spektrographische Bestimmung der Dissoziationskonstanten von o-Aminophenol	580
Schwarz-Bergkamp, E. Weitere Zusammenhänge im Periodensystem	575

Organische Chemie und Biochemie.

Drahowzal, F., und H. König. Die Beeinflussung der Grignardschen Alkylierungsreaktion durch Pyridinbasen	654
Freudenberg, K. Beiträge zur Konfigurationslehre	537
Kleinert, Th., und V. Mössmer. Über den Abfall der Viskositäten und Polymerisationsgrade bei der Celluloseverarbeitung im Viskoseprozeß	627
Pailer, M., und E. Renner-Kuhn. Untersuchungen über polykondensierte Trimethinfarbstoffe	601
Schlögl, K., J. Derkosch und E. Wawersich. Zur Kenntnis der α -Amino-N-carbonsäure-dihydrazide und ihrer Derivate	607
Wacek, A., F. Zeisler und P. Riegelmayr. Über den Methoxylgehalt des Fichtenholzes	499
Wessely, F., und W. Metlesies. Untersuchungen über Chinole. IV	637
Ziegler, E., und H. Junek. Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. XV. Mitt.	597

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Redakteure:

J. A. Christiansen, A. I. Virtanen, O. Hassel und Karl Myrbäck

Sekretär:

Fil. lic. Gunnar Neumüller, Biokemiska Institutet, Stockholm Va, Schweden

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Hassel (Pres.), A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), E. Adler, H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten,
Band 5 (1951) 1442 Seiten, **Band 6** (1952) 1590 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr \$ 8.50 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Ejnar Munksgaard, Nørregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

SPRINGER-VERLAG IN WIEN I

Die Praxis der Färberei

Erfahrungen, Rezepturen und Winke

Von

Dr.-Ing. F. Weber

Wien

und

Dr. phil. F. Gasser

Wien

Mit 347 Textabbildungen. XII, 851 Seiten. 1954

Ganzleinen S 660.—, DM 110.—, \$ 26.20, sfr. 112.70

In diesem Buch geben die Autoren langjährige, in der Praxis erworbene Erfahrungen preis über Themen, die sonst vom schreibenden Praktiker meist nicht bekanntgegeben werden dürfen und die auch in Handbüchern von Färbherstellern meist einseitig dargestellt werden. Besonderer Wert gelegt wurde auf die Wiedergabe von Bildmaterial über Maschenkonstruktionen, Arbeitskizzen, Photos von Mustern aus der Praxis, Anlagen. Um dem Leser ein möglichst plastisches Bild vom Wesen der Färbereitechnik zu geben, wurden auch ältere Färbemethoden berücksichtigt, auf die noch bei vielen Gelegenheiten mit Erfolg zurückgegriffen wird. Über den Rahmen der Färbereipraxis hinaus werden eingehend die Textilfasern behandelt. Erstmalig findet sich ein Verzeichnis deutscher, englischer und französischer Fachausdrücke sowie eine Zusammenstellung der wichtigsten für den Stückfärber in Frage kommenden Gewebearten. In knapper Form werden Hinweise auf Färbereibauten, Unfallverhütung, Wärmewirtschaft, Färbereilaboratorien, Schnelluntersuchungsmethoden für Farbstoffe und Hilfsmittel gegeben. Die Angabe von Preisen und ausführlichen Kalkulationen ermöglicht wirtschaftliche Vergleiche.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria